

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

“Determinación de bario en agua tratada proveniente de la perforación de pozos de
petróleo por espectroscopía visible (turbidimetría)”

Disertación previa a la obtención del Título de Licenciado en Ciencias Químicas
especialidad Química Analítica

ESTEFANÍA MERCEDES ARIAS DE PRADA

Quito, 2015

CERTIFICACIÓN

Certifico que la disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas, especialidad Química Analítica, de la candidata Srta. Estefanía Mercedes Arias De Prada ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Fecha: Marzo 2015.

Firma del Director de la Disertación

DEDICATORIA

A ti...

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a mi familia, a mis padres por el apoyo a todo lo que he realizado en mi vida y a mi hermana porque a pesar de todo ha sido una inspiración, un motivo, una razón.

Indudablemente debo agradecer a CETAGUA S.A por abrirme las puertas y darme rienda suelta para realizar este trabajo, especialmente a las personas que trabajaron conmigo en campo, con los que compartí momentos de alegría y de aprendizaje y que hicieron que mi inicio en la vida petrolera sea uno de los recuerdos más gratos de mi carrera profesional.

Como no agradecer a mis amigos, si a todos, Michelle, Adrian, Andre, Xime, Santy, Eli, Fernis, Quique quienes me acompañaron durante todo mi paso por la universidad, compartiendo alegrías, tristezas, enojos, todo como hermanos, gracias por siempre haber estado a mi lado hasta en los momentos que yo los alejaba.

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
RESUMEN	2
ABSTRACT	4
INTRODUCCIÓN	6
1. Bario	9
2. Perforación de pozos petroleros	12
3. Turbidimetría.....	17
MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
4. Muestreo.....	25
5. Equipos y materiales	27
6. Reactivos	27
7. Método	29
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
8. Verificación del método	35
9. Medición de muestras reales	45
10. Fortificaciones en muestras reales	47
CONCLUSIONES.....	52
RECOMENDACIONES	55
BIBLIOGRAFÍA	57
ANEXO 1	59
ANEXO 2	63

Índice de Figuras

Figura 1: Bario metálico	9
Figura 2: Fotografía de torre de perforación	13
Figura 3: Fluido de perforación	14
Figura 4: Diagrama del tratamiento del fluido de perforación y sus desechos.....	16
Figura 5: Turbidimetría – Nefelometría	18
Figura 6: Soluciones turbidimétricas estándar para calibración	20
Figura 7: Tanque vertical para almacenamiento de agua	26
Figura 8: HACH DR 2800.....	27
Figura 9: BariVer 4 Barium Reagent Power Pillows®	28
Figura 10: Curva de calibración de 0 - 5 mg/L.....	38
Figura 11: Absorbancia vs Concentración 0 - 5 mg/L.....	38
Figura 12: Curva de calibración de 10 - 40 mg/L.....	40
Figura 13: Absorbancia vs Concentración 10 - 40 mg/L.....	40
Figura 14: Resultados obtenidos cronológicamente del pozo SSFD RW3	46
Figura 15: Resultados obtenidos cronológicamente del pozo CUY 28D	47

Índice de tablas

Tabla 1: Características físico – químicas del Bario [8].....	10
Tabla 2: Volúmenes y concentraciones de soluciones estándar de bario	29
Tabla 3: Interferencias en la medición de Bario por HACH	31
Tabla 4: Comparación de condiciones de trabajo.....	32
Tabla 5: Ajuste de espectrofotómetro HACH DR 2800 con 10 mg/L Ba.....	36
Tabla 6: Ajuste de espectrofotómetro HACH DR 2800 con 50 mg/L Ba.....	36
Tabla 7: Medición diaria de soluciones estándar por turbidimetría (5 - 10 mg/L Ba)	37
Tabla 8: Medición diaria de soluciones estándar por turbidimetría (10 - 50 mg/L Ba)	39
Tabla 9: Cálculos para precisión mediciones con concentración de 0 a 5 mg/L.....	42
Tabla 10: Cálculos para precisión mediciones con concentración de 10 a 40 mg/L.....	43
Tabla 11: Mediciones y cálculos para porcentaje de recuperación	44
Tabla 12: Mediciones en muestras del pozo SSFD RW 3.....	45
Tabla 13: Mediciones en muestras del pozo CUY 28D	46
Tabla 14: Concentración y volúmenes de solución estándar para fortificar en muestras reales	48
Tabla 15: Medición de muestras reales pozo SSFD RW3 Fortificadas (mg/L)	48
Tabla 16: Mediciones de muestras reales del pozo SSFD RW 3 fortificadas (Absorbancia)	49
Tabla 17: Medición de muestras reales pozo CUY 28D Fortificadas (mg/L).....	49
Tabla 18: Mediciones de muestras reales del pozo CUY 28D fortificadas (Absorbancia). 50	
Tabla 19: Comparación de resultados obtenidos con Absorción Atómica pozo SSFD RW3	50
Tabla 20: Comparación de resultados obtenidos con Absorción Atómica pozo CUY 28D 51	

RESUMEN

El bario se encuentra presente en el sulfato de bario (Barita) que es uno de los principales componentes del fluido de perforación de pozos de petróleo. Este fluido, después de ser utilizado para la perforación de pozos de petróleo es procesado produciendo desechos sólidos y agua que deben ser tratados para su reincorporación al ambiente. El agua a tratar contiene bario cuyo límite permisible dictado en el Reglamento sustitutivo al Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador “RAOHE 1215” es de 5 mg/L para descargas ambientales. Como parte del proceso de tratamiento de agua se tiene la verificación de sus parámetros previa a su descarga por lo que en campo se cuenta con laboratorios móviles que poseen el instrumental básico para realizar los análisis pertinentes.

Para la determinación de bario se emplea el método turbidimétrico basado en la precipitación del bario presente en agua como sulfato de bario. El análisis se lo realiza siguiendo el método 8014 de HACH con la ayuda de un espectrofotómetro HACH DR-2800. Estos métodos son empleados por su facilidad de manejo y movilización que son requerimientos fundamentales para operaciones en campo. Se realizó la determinación de bario en muestras tomadas durante la perforación de dos pozos realizados en el país, pozo Shusufindi RW3 y Cuyabeno 28D mismos que presentan un máximo de concentración de bario de 4mg/L.

Durante la determinación del ión se ha encontrado que para el método anteriormente mencionado se tiene problemas al analizar soluciones de baja concentración por lo que se implementa una metodología que se adapte a los requerimientos de las operaciones de perforación de pozo de petróleo en campo. Adicionalmente, se realizó una verificación estadística del método actual y del método implementado para determinar su exactitud y precisión. Los resultados obtenidos demuestran que en concentraciones entre 0 y 5 mg/L la

precisión y la exactitud disminuyen ya que se tienen porcentajes de error superiores al 10% y coeficientes de variación superiores al 30%. Por este motivo se analizaron soluciones estándares con concentraciones mayores entre 10 y 40 mg/L encontrando que la precisión y exactitud aumentan notablemente al tener como máximo porcentaje de error de 8% y un coeficiente de variación del 8,9%. Con esto, es válido el método implementado donde se realiza la fortificación de muestras previo al análisis de bario por el método HACH 8014 con 30 mg/L de bario.

Finalmente, con el método optimizado, se realizó la determinación de bario en las muestras de agua de cada uno de los pozos mencionados, mismos que presentan un máximo de concentración de 4 mg/L.

ABSTRACT

Barium that is present in the barium sulfate (Barite) is one of the principal components of the drilling fluid of the petroleum wells. This fluid, after being used to drill oil wells is processed producing solid and water waste that need to be treated before being reincorporated into the environment. The permissible limit of the barium concentration in water is 5 mg/L for environmental discharge. These concentration limits are described in the “Reglamento sustitutivo al Reglamento Ambiental para Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador RAOHE 125”. Furthermore, the water treatment also needs the verification of water parameters previous the water discharge. As a consequence, mobile laboratories are located in the different fields which have the required implementation with basic instrumentation in order to perform the pertinent analyzes.

A turbidimetric method is used for the determination of barium. The basis of this method consists of the precipitation of the barium present in the water as barium sulfate. The analysis is performed following the 8014 HACH method with a HACH DR-2800 spectrophotometer. These methods are widely use due to their easy handling and simple mobilization that are fundamental requirements to field operations. A barium determination was made in samples taken in two wells drilled in the country, Shushufindi RW3 and Cuyabeno 28D having both of them 4 mg/L of barium concentration.

During the performance of the ion determination, it has found that the method has problems in analyzing low concentrations. As a result, a methodology to suit the requirements of drilling oil wells is implemented.

Additionally, statistical verification of the current method and the method implemented was performed to determine accuracy and precision. The results obtained show that for concentrations between 0 and 5 mg/L, precision and accuracy decreased because the error percentage is higher than 10%, and the coefficient of variation is superior to 30%. Hence,

standard solutions with higher concentrations were analyzed finding that accuracy and precision has a notable increase of 8% of error percentage as maximum and a variation coefficient of 8,9%. As a consequence, it is suitable the implementation of the study method. In this method, a sample is fortified with 30 mg/L of barium before the barium analysis with the 8014 HACH method.

Finally, barium determination in real water samples of the wells is possible by optimizing the method mentioned before, in which a maximum concentration of 4 mg/L was found.

INTRODUCCIÓN

El bario es un metal pesado que se encuentra abundantemente en la corteza terrestre como óxidos y sulfatos. La exposición a este metal puede causar perturbaciones gastrointestinales y debilidad muscular. La forma más común de exposición al bario es el consumo de agua con altas concentraciones del ion [1].

El bario regularmente usado como sulfato de bario tiene varias aplicaciones en diferentes industrias. Por ejemplo, en la industria petrolera se emplea sulfato de bario en la perforación de pozos petroleros como parte de la composición química de los fluidos de perforación. La Agencia de Protección Ambiental “EPA” estima que se producen un millón de toneladas de desperdicios peligrosos en las plataformas de perforación cada año. Estos desperdicios, fluido de perforación entre otros, contienen metales pesados como el bario [2].

En el Ecuador el principal recurso energético y económico es el petróleo y sus derivados, siendo del 43 al 59% del presupuesto general del estado, por lo que la perforación y producción de pozos petroleros es de gran importancia [3]. Durante los últimos 40 años las operaciones petroleras en el país han aumentado considerablemente. De igual manera, las afecciones ambientales se han incrementado por malos manejos de los desechos generados durante estos trabajos.

Para disminuir los daños ambientales se ha creado instituciones que controlan y fiscalizan las operaciones petroleras en el país con el fin de preservar el ambiente. El Ministerio del Ambiente “MAE” es uno de los principales organismos encargados de evitar y minimizar los daños que la explotación de hidrocarburos produce; para esto, se han publicado una serie de normas y reglamentos que controlan las actividades petroleras. En la presidencia del Dr. Gustavo Noboa Bejarano, el 02 de febrero del 2001, expide el Reglamento

sustitutivo al Reglamento Ambiental para las operaciones hidrocarburíferas en el Ecuador RAOHE 1215 el mismo que expone una serie de normativas a seguir durante las operaciones hidrocarburíferas en el país. El “RAOHE 1215” en su tabla 4a describe los lineamientos que se deben cumplir para realizar descargas de agua al ambiente. Entre los parámetros controlados se tiene: bario, cromo total, plomo, vanadio, nitrógeno global y fenoles [4].

Se ha seleccionado el ión bario para el presente estudio debido a que se tiene una fuente directa del mismo que es el sulfato de bario impuro, el cual se lo emplea en la formulación del fluido de perforación.

El fluido de perforación para ser eliminado es deshidratado y como resultado se obtiene agua que es tratada para eliminarla al ambiente cumpliendo con los parámetros establecidos; esto con la finalidad de disminuir las afectaciones ambientales y por ende, a las personas.

Debido a que se deben realizar monitoreos, previo a las descargas de agua, en las diferentes locaciones las empresas encargadas del tratamiento y disposición del agua cuenta con laboratorios móviles que poseen la instrumentación básica necesaria para realizar los análisis con el fin de avalar las propiedades del agua a ser descargada.

Desde el año 1947, HACH COMPANY ha fabricado instrumentos analíticos y reactivos para análisis de la calidad de agua tanto para el laboratorio como para el campo, caracterizándose por su simplicidad de transporte y manejo. Para el ión bario se emplea el método turbidimétrico HACH 8014 el que presenta una precisión del 95% en el rango de 29 a 31 mg/L [5].

El “RAOHE 1215” establece, en su tabla 4a, como límite permisible para descargas ambientales para el ion bario de 5 mg/L. El método HACH 8014 empleado en la actualidad en los laboratorios de campo en las plataformas de perforación cubre un rango

de 2 a 100 mg/L, límite que está muy cercano al valor permisible por la normativa. Por este motivo es imperativo realizar una optimización del método empleado en campo para ajustar las lecturas al rango de lectura donde se tiene mayor porcentaje de confianza y así garantizar los resultados emitidos en campo. El método propuesto de fortificación de muestras con 30 mg/L de bario previa a la lectura en el equipo cumple este objetivo.

Es muy importante que los resultados emitidos en campo posterior al tratamiento y previa a la descarga sean fiables ya que de estos depende la aprobación de las descargas al ambiente y disminuyen la probabilidad de contaminación producido por descargas de agua con valores superiores a los permitidos.

Para el presente estudio, se tomaron muestras de agua tratada por la compañía CETAGUA S.A. durante la perforación total de los pozos SHUSHUFINDI RW3 y CUYABENO 28D teniendo un total de 21 muestras de agua. Los pozos mencionados fueron operados por EP PETROECUADOR. En ambos la compañía CETAGUA S.A. brindo el servicio de control de sólidos. La elección de estos pozos se basó en su ubicación geográfica y en que en cada uno de ellos una empresa diferente fue la responsable de la formulación y manejo del fluido de perforación.

En la bibliografía no se han encontrado estudios relacionados con el tema, sin embargo, existen estudios sobre el impacto que tiene la disolución del sulfato de bario como tal y las posibles alternativas de análisis de precipitado de sulfato de bario sin embargo no aplican ya que el presente estudio es realizado en campo.

1. BARIO

Es un metal alcalinotérreo con símbolo “Ba” y número atómico 56. Está situado entre los elementos más comunes en la corteza terrestre. Fue descubierto en 1808 y su nombre se deriva del griego “*barys*” que significa “pesado” [6]. Otras características se detallan en la tabla 1.

El bario reacciona con el cobre y al contacto con el agua se oxida rápidamente. No se lo encuentra en su estado libre sino en compuestos que contienen hidruros, hierro o azufre los cuales no son solubles en agua por su alto grado de reactividad.

1.1. CARACTERÍSTICAS

El bario se oxida rápidamente estando en contacto con el aire y es altamente reactivo con el agua ya que produce gas hidrógeno. Al quemarse en el aire, no sólo produce óxido de bario, sino también peróxido de bario. El portador más común de bario es el sulfato de bario, conocido también como barita, que se caracteriza por su alta densidad. ($4,5\text{g/cm}^3$) [7]. En la figura 1 se puede observar el bario metálico.



Figura 1: Bario metálico

Fuente: Internet, Wikipedia

Tabla 1: Características físico – químicas del Bario [8].

Masa atómica	137,34 uma
Punto de fusión	850°C
Punto de ebullición	1140°C
Densidad relativa	3,5 g/mL
Color	Plateado
Olor	Inodoro
Aspecto	Sólido frágil y blando
Color a la llama	Verde intenso

1.2. APLICACIONES

El bario metálico como tal, tiene muy pocas aplicaciones prácticas debido a su reactividad, sin embargo, suele ser utilizado como conductor eléctrico en ciertos aparatos electrónicos [7].

El sulfato de bario se lo emplea como material de relleno para los productos de caucho, pintura y linóleo. También es parte de la composición química de los fluidos que se utilizan en la perforación de pozos de agua, gas o petróleo.

Una de las formas del sulfato de bario, opaca los rayos X por lo que se lo emplea en el campo médico para examinar el sistema gastrointestinal.

1.3. EL BARIO Y EL AMBIENTE

Los compuestos insolubles formados con bario, como el sulfato de bario o carbonato de bario, persisten un largo periodo de tiempo en el medio ambiente. Compuestos como el nitrato de bario, cloruro de bario o hidróxido de bario, que son solubles no permanecen

mucho tiempo en el agua, aire o suelo ya que se combinan rápidamente con sulfatos o carbonatos presentes en estos y se transforman tanto en sulfato como carbonato de bario.

Los compuestos de bario que se disuelven con facilidad en el agua pueden ser encontrados en lagos, ríos y arroyos. Los compuestos que son insolubles, generalmente permanecen en la superficie del suelo o en el sedimento de las aguas. Al estar presente por largos períodos de tiempo en agua, aire o suelo, los seres vivos que dependen de estos pueden tener una exposición directa al metal [9].

En las industrias, el nivel de uso del bario es alto por lo que es liberado al ambiente en grandes cantidades, incrementando las concentraciones del mismo en el aire, agua y suelo. Las minas, procesos de refinado y la producción de compuestos de bario, liberan el metal al aire, así como también en la combustión del carbón y de los aceites.

1.4. EFECTOS SOBRE LA SALUD

Los efectos que puede tener la exposición con bario en las personas dependen de la solubilidad del compuesto. El sulfato de bario, por ejemplo no es perjudicial en gran medida; sin embargo, períodos relativamente breves a niveles de bario más altos que las normas establecidas por el EPA, *Environmental Protection Agency*, (2mg/L en agua potable) pueden causar perturbaciones gastrointestinales y debilidad muscular.

La ingestión de cantidades más altas que las que ocurren normalmente en los alimentos y el agua, puede producir vómito, calambres estomacales, diarrea, dificultad para respirar, aumento o disminución de la presión sanguínea, adormecimiento de la cara y debilidad muscular. Adicionalmente, ingerir compuestos solubles de bario puede alterar el ritmo cardiaco, producir parálisis y posiblemente la muerte. En animales, que han ingerido bario durante mucho tiempo se observan daños al riñón, pérdida de peso y muerte.

La forma más común de exposición al bario es a través de los alimentos y el agua, donde generalmente, la concentración del metal es baja si no existe contaminación con el mismo. Organizaciones como la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) han establecido un límite de exposición permisible de 0,5 mg de compuestos solubles de bario por metro cúbico de aire en el trabajo durante una jornada de 8 horas diarias, y el límite para polvos de sulfato de bario en aire de trabajo es de 1,4 mg/m³ y 5 mg/m³ para la fracción respirable.

Mientras que el Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) de Estados Unidos recomienda un límite de exposición de 0,5 mg/m³ para los compuestos solubles y un límite de 10mg/m³ para polvos de sulfato de bario y 5 mg/m³ para la fracción respirable [10].

2. PERFORACIÓN DE POZOS PETROLEROS

Un pozo petrolero es construido mediante la perforación del suelo con un diámetro específico hasta una profundidad determinada, todo este proceso es realizado mediante una torre de perforación que contiene el equipamiento para realizar dicho trabajo; sin embargo son necesarios varios procesos específicos adicionales que garanticen un trabajo óptimo.



Figura 2: Fotografía de torre de perforación

Fuente: Fotografía por E. Arias

Para perforar el pozo la broca es presionada contra el suelo mientras se bombea fluido de perforación dentro de la tubería luego retorna por el exterior de la misma refrigerando y lubricando la broca al mismo tiempo que transporta las rocas molidas hacia la superficie. El fluido luego de ser tamizado reingresa al hoyo para completar un circuito.

Como se puede ver el fluido de perforación es uno de los elementos más importantes en la perforación de un pozo ya que el fluido se encarga de garantizar la limpieza del hoyo durante la perforación.

2.1. FLUIDO DE PERFORACIÓN

El fluido de perforación está compuesto por una fase líquida, que es una mezcla heterogénea de químicos con una serie de propiedades con el objetivo de cumplir con varias funciones durante la perforación como por ejemplo: retirar los recortes del pozo, controlar las presiones de la formación, suspender y descargar los recortes, mantener la estabilidad del hoyo, entre otras [11].

Estas funciones describen las tareas que el fluido es capaz de desempeñar, siendo unas más importantes que otras, dependiendo de las condiciones del pozo y la operación en curso.



Figura 3: Fluido de perforación

Fuente: Fotografía por E. Arias

La densidad es el primer requerimiento de cualquier fluido de perforación, misma que depende del material densificante empleado mismo que usa de acuerdo a los requerimientos de la perforación y sus diferentes etapas.

La unidad que se maneja para la densidad es libras por galón (lbs/gal) teniendo como referencia el peso del agua que es de 8,3 lbs/gal a 1 atm y 60°F [11].

Uno de los densificantes más utilizados en el medio, es el sulfato de bario (BaSO_4) también conocido como Barita; este al tener una gravedad específica de 4,2 gr/cm^3 aporta densidad al fluido aumentándolo de acuerdo a la concentración requerida [12].

Durante la perforación, el fluido es sometido a un tratamiento de limpieza y refrescamiento que permite mantenerlo en condiciones óptimas para su desenvolvimiento y una vez terminada la perforación el fluido es tratado para ser eliminado de conformidad con los reglamentos ambientales existentes, por lo que en la actualidad su tratamiento y posterior eliminación es relevante dentro de las operaciones de perforación en los diferentes campos de nuestro país.

El tratamiento principal que se le suministra al fluido durante la perforación, así como también para su eliminación, es el denominado “Dewatering”, que consiste en un proceso

de deshidratación del mismo. Este proceso es de carácter físico-químico donde se emplean centrífugas decantadoras y polímeros iónicos o catiónicos; y como producto se tienen desechos sólidos y líquidos que deben ser tratados por separado para su eliminación.

2.2. TRATAMIENTO DE DESECHOS LÍQUIDOS

Toda el agua producida durante las operaciones de perforación, donde se incluye: agua de canaletas, limpieza de tanques, agua obtenida en la deshidratación (dewatering) del fluido, debe ser tratada en campo antes de su eliminación, ya sea al ambiente o al sistema de reinyección. El objetivo del tratamiento del agua es cumplir con los parámetros establecidos en el “RAOHE 1215” en su tabla 4.

Para dar un tratamiento óptimo es indispensable conocer la proveniencia y las características del agua a tratar. El agua proveniente de la perforación de pozos se caracteriza por tener una gran cantidad de sólidos y una concentración mínima de los químicos empleados en la formulación del fluido de perforación. Sin embargo, existen ocasiones que el agua a tratarse puede presentar características adicionales, dependiendo del tiempo que ha sido almacenada antes de su tratamiento, el estado de la operación de perforación, el clima, entre otras, que influyen en el tratamiento.

Existen varios procesos para el tratamiento de agua, dentro de los cuales se pueden enumerar los siguientes:

- Aireación
- Coagulación
- Floculación
- Sedimentación

En la figura 2 se muestra mediante un diagrama, se describe de manera general el tratamiento del fluido de perforación y sus desechos:

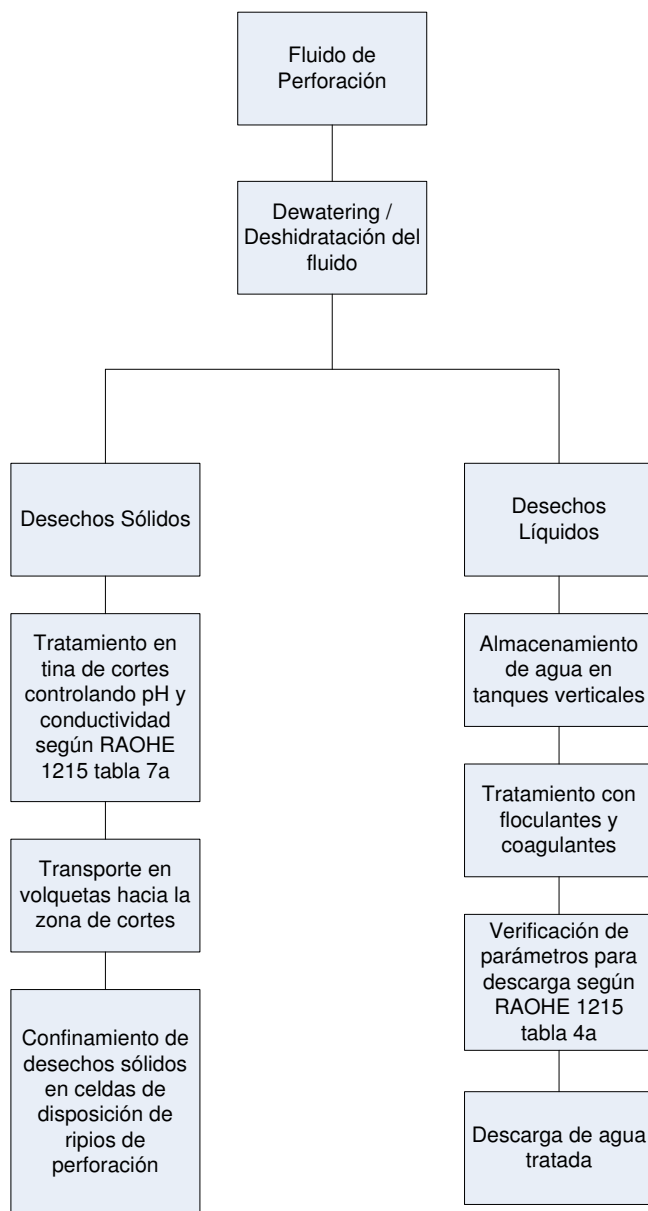


Figura 4: Diagrama del tratamiento del fluido de perforación y sus desechos.

Fuente: Elaborado por E. Arias.

Una vez concluido el tratamiento de los desechos líquidos, estos deben pasar por análisis previos en los laboratorios de campo para obtener la aprobación de la descarga al medio ambiente o ya sea para su reinyección.

En campo la metodología de análisis para el ión bario se basa en la turbidimetría.

3. TURBIDIMETRÍA

La Turbidimetría es una técnica analítica basada en la dispersión de la luz causada por partículas en suspensión en el seno de una disolución.

Como consecuencia de la interacción entre la radiación y las partículas, el sistema no se eleva a un nivel energéticamente excitado, sino que la radiación incidente induce un dipolo eléctrico oscilante, que actúa como una nueva fuente emisora de radiación.

La intensidad de radiación que se presenta en cualquier ángulo depende del número de partículas, de su tamaño y forma, de los índices de refracción relativos de las partículas y del medio y de la longitud de onda de la radiación incidente.

A pesar de que es factible un tratamiento teórico que relacione las distintas variables debido a su gran complejidad, normalmente se utilizan procedimientos que son empíricos.

Es posible realizar dos tipos de medidas: si la dispersión es lo suficientemente grande como para originar una disminución apreciable en la intensidad de la radiación incidente, puede observarse el rayo transmitido en el mismo sentido que el incidente, denominándose turbidimetría cuyo modo de operar es esencialmente análogo a la espectrofotometría.

Sin embargo, si se trabaja con una suspensión que es muy diluida o posee partículas relativamente pequeñas, la relación entre la intensidad de radiación transmitida e incidente será prácticamente la unidad, por lo que no podrá realizarse la medición como en el caso de la turbidimetría; para realizar la medición con estas condiciones, se deberá cuantificar la intensidad de radiación en un ángulo con respecto al haz incidente, operando normalmente con un ángulo de 90° como se puede observar en la figura 3; esta técnica analítica recibe el nombre de nefelometría y se caracteriza por tener mayor sensibilidad con respecto a la turbidimetría.



Figura 5: Turbidimetría – Nefelometría

Fuente: Internet. Slideshare

En la turbidimetría se mide la intensidad de la luz transmitida, el principio es similar al de la colorimetría. La turbidimetría determina la cantidad de luz retenida por la materia en suspensión a diferencia de la colorimetría que determina la cantidad de luz absorbida por los componentes coloreados. Por esto, en principio los espectrofotómetros se pueden emplear para realizar mediciones turbidimétricas.

Para conseguir la sensibilidad máxima será necesario emplear una longitud de onda que no sea fuertemente absorbida por ningún de los solutos presentes en la fase líquida. La turbidez puede ser debida a una sola especie química o a un conjunto de varias.

Tanto la turbidimetría y la nefelometría se utilizan en las determinaciones de especies químicas en aguas de desecho, agua natural etc.; así como también, para la determinación de azufre en carbón, petróleo y otros materiales orgánicos[13]. Las aplicaciones de la turbidimetría son muy variadas, algunas determinaciones se hacen sobre sistemas ya naturalmente turbios como aguas fluviales, mientras que en otros sistemas la turbidez se provoca en el laboratorio.

El campo de aplicación de esta técnica se ha extendido notablemente poniendo a punto el procedimiento de desarrollo de turbidez en las muestras por medio de reacciones químicas cuidadosamente controladas como por ejemplo la determinación de bario que se basa en la formación de una fina suspensión de sulfato de bario. En este tipo de análisis es de

importancia crítica que se puedan reproducir con precisión las condiciones de precipitación. Esto exige un rígido control de la temperatura, del volumen y la concentración de los reactivos, de la velocidad con que se mezclan, y del tiempo. Para impedir la coagulación del precipitado cuando el tamaño de las partículas supera cierto límite, se suele proceder a la adición de un coloide protector o estabilizador como por ejemplo la gelatina.

En general, la reacción de precipitación debe tener lugar rápidamente y las partículas formadas deben ser poco solubles y de pequeño tamaño. Además, la forma física del precipitado tiene que ser reproducible, tanto en las soluciones patrón como en las soluciones problema. La exactitud de esta técnica, que generalmente es del 5% viene limitada muchas veces por la falta de reproductibilidad de la forma física del precipitado.

El intervalo de concentraciones que cubren estos métodos turbidimétricos en las determinaciones corrientes es de 0,1 a 10 ppm y en el punto de equivalencia de la valoración, la turbidez llega a su valor máximo [13].

Este procedimiento tiene varias ventajas; entre ellas, la de permitir el análisis de bajas concentraciones y la de resolver la dificultad de hallar un indicador adecuado para las valoraciones de precipitación. Con pequeñas modificaciones, se aplica al estudio del efecto de distintas variables sobre la naturaleza de un precipitado.

3.1. SENSIBILIDAD Y EXACTITUD

La turbidimetría es empleada para determinar concentraciones relativamente altas de partículas. Las concentraciones de las soluciones analizadas por turbidimetría usualmente oscilan entre los 0,05 y 0,5mg por 100 mL, sin embargo, en condiciones favorables el rango puede ser extendido a 0,02 mg por 100 mL y 2 mg por 100 mL. Si la suspensión no es lo suficientemente fuerte o si se tienen transmitancias mayores al 95 o 98%, la

turbidimetría no debe ser empleada. La exactitud es baja debido a la cantidad de variables presentes sin embargo se encuentra cerca del 5% [13].

3.2. CURVAS DE CALIBRACIÓN

Las curvas de calibración son generalmente empíricas, esto es debido a que depende del tamaño de partícula como a la concentración, y deben ser chequeadas con métodos absolutos.

En la turbidimetría la ley de Beer es empleada sólo en un rango limitado, pero, la adición de un coloide protector como goma arábica o gelatina, generalmente, estabiliza la suspensión y extiende este rango.

Por ejemplo, la suspensión resultante de la dilución de 5 g de sulfato de hidracina y 50 g de hexametilentetramina en 1 litro de agua destilada está definido como 4000 NTU (Nephelometric turbidity units). Después de 48 horas de reposo, el polímero insoluble formado en la reacción de condensación, produce una solución turbia de color blanco, esta solución puede ser preparada repetidamente con una exactitud del 1%, así como también, diluciones pueden ser preparadas a partir del patrón [14].



Figura 6: Soluciones turbidimétricas estándar para calibración

Fuente: Internet. Wordpress

3.3. CONDICIONES PARA EL ANÁLISIS TURBIDIMÉTRICO

La suspensión debe tener las siguientes características para garantizar una correcta medición:

- Baja solubilidad
- Alto rango de formación
- Determinada estabilidad
- Alta opacidad
- Una diferencia del índice de refracción entre la partícula y su medio circundante es necesaria para que la reflexión o la dispersión se produzca, en ocasiones es de ayuda cambiar los solventes con el propósito de incrementar el índice de refracción del medio.

Los siguientes factores afectan al tamaño de partícula y deben ser claramente determinadas previos al análisis:

- Rango de la concentración de la sustancia a ser determinada
- Concentración del reactivo
- Rango de las adiciones del reactivo
- pH de la solución
- Temperatura
- Rango y tiempo de agitación
- Adición de un coloide protector

- Efecto que puede producir otras sales presentes en la solución
- Tiempo de estabilidad de la suspensión previo a la medición
- La longitud de onda de la luz incidente (es importante emplear una longitud de onda que la muestra no absorba fuertemente).

3.4. APLICACIONES

La turbidimetría es empleada en muestras gaseosas, líquidas, e incluso, en muestras sólidas transparentes. Sin embargo, partículas que son difíciles de filtrar o son muy pequeñas o de naturaleza gelatinosa, pueden ser suspensiones ideales para ser medidas por técnicas de dispersión de luz reemplazando así a los métodos gravimétricos [15].

Es generalmente aplicada en el estudio de contaminación de aire y agua, en donde esta técnica es utilizada para determinar la transparencia y el control del agua potable, efluentes líquidos de plantas, y otros tipos de efluentes ambientales.

Similares mediciones realizadas con el principio de la dispersión de la luz son la concentración de smog, humo y aerosoles.

3.5. EQUIPOS DE MEDICIÓN

Para la medición de la turbidez de una solución se pueden emplear espectrofotómetros a una determinada longitud de onda la que depende del analito que va a ser analizado. Sin embargo, existen equipos especializados en la medición de turbidez denominados turbidímetros.

El fenómeno de la turbidez se mide hoy en día por medio de aparatos opto-electrónicos. La muestra es iluminada por una luz artificial emitida por una fuente luminosa con intensidad

conocida y las partículas suspendidas la dispersan o la absorben. Los resultados emitidos por el equipo están en NTU (Nephelometric turbidity Unit) [16].

Estos equipos pueden ser calibrados por medio de una solución estándar de referencia. Actualmente, existen dos soluciones estándares aceptadas internacionalmente; una de ellas es la solución de formacina.

MATERIALES Y MÉTODOS

En las locaciones donde se realiza la perforación de pozos de petróleo se cuenta con una empresa que brinda el servicio de control de sólidos y tratamiento de desechos sólidos y líquidos generados durante la perforación de pozos petroleros. Para esto, cuenta principalmente con: un módulo de control de sólidos donde se realiza entre otras cosas, la deshidratación o dewatering del fluido de perforación, tinajas de recepción de cortes de perforación donde se recolecta los desechos sólidos y se realiza un tratamiento previo a su confinamiento y, finalmente, una unidad de tratamiento de agua que consta de un tanque vertical, y una unidad de pre-mezcla de químicos con lo que se realiza procesos físico-químicos para que el agua, al evacuarse, cumpla con los parámetros establecidos en la legislación vigente. Adicionalmente, tiene un laboratorio de campo donde se tiene el material necesario para realizar los análisis químicos para la verificación de parámetros. Los resultados de los análisis realizados en campo son emitidos a las operadoras para obtener la aprobación de descarga del efluente.

Para la determinación cuantitativa del ion Bario en campo, se emplea un método turbidimétrico con la ayuda de un espectrofómetro. La metodología que se presenta a continuación es de carácter empírico, y se encuentra adaptada a las condiciones de trabajo y análisis comunes en las operaciones de tratamiento de agua en campo previa a las descargas.

Aplicando la metodología planteada por HACH con su método 8014 para determinación de bario se procede a demostrar la validez del método. Los análisis estadísticos se realizan bajo la teoría de eliminación de datos erróneos de la “T de Student”. Se realiza la medición de las muestras reales de los diferentes campos y finalmente, se plantea la optimización del

método realizando fortificaciones en las muestras reales para alcanzar el intervalo de medición donde se tiene un 95% de confianza según el método.

4. MUESTREO

Las muestras de agua tratada provinieron de la perforación de los pozos en los campos Shushufindi y Cuyabeno que están operados por EP PETROECUADOR. Los pozos seleccionados para el análisis fueron: SSFD RW3 (76° 37' 32.36 OE 0° 12' 48.44 S) y CUY 28D (76° 16' 52.46 O y 0° 1' 34.51 S) debido a que, en estos campos CETAGUA realiza el trabajo de tratamiento de agua pero, las empresas que proveen el servicio de fluido de perforación varían así como también las condiciones de análisis. Con la finalidad de implementar un procedimiento estándar para la determinación del ión en todos los frentes que la compañía puede tener, es necesario verificar la precisión del procedimiento a establecer en frentes diferentes y ajustarlo a necesidades generales de CETAGUA.

El campo Shushufindi está ubicado en la provincia de Sucumbíos al nororiente de la región amazónica aproximadamente a 35 Km al sur de la frontera con Colombia, mientras el campo Cuyabeno se encuentra localizado al noreste de la provincia de Sucumbíos aproximadamente a 23 Km al norte de Tarapoa.

Se obtuvo un total de 21 muestras de agua, 11 muestras del el pozo SSFD RW3 y 10 muestras del pozo CUY 28D. El objetivo de tomar las muestras desde el inicio hasta la finalización de las operaciones de cada uno de los pozos fue determinar la variación de la concentración de bario durante la perforación y con esto establecer una optimización a la metodología que se adapte a las necesidades generales en las operaciones de perforación.

El agua se mantuvo en tanques verticales donde se realizó la toma de muestra para la verificación de parámetros. El tanque vertical tiene una capacidad de 500 barriles, como se lo puede observar en la figura 5, es abierto en su parte superior y en la parte inferior posee un juego de válvulas de entrada y salida de efluente. Para tomar la muestra, y que esta sea homogénea y representativa, fue necesario tomar alícuotas de efluente tanto de la parte superior como de la parte inferior y posteriormente homogenizarlas; esto se realiza con la ayuda de baldes plásticos. Del volumen total extraído del tanque se toma la alícuota de 1 litro para ser analizada.



Figura 7: Tanque vertical para almacenamiento de agua

Fuente: Fotografía por E. Arias

4.1. RECOLECCIÓN, PRESERVACIÓN Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

En el presente estudio los análisis en campo fueron efectuados inmediatamente después de la toma de muestra por lo que no se requirió preservar la muestra. Sin embargo, si existiera la necesidad de preservar las muestras, se debe recolectar en contenedores de vidrio o plástico previamente lavados con una solución ácida y pH de la muestra debe ser ajustado a 2 o menos con ácido nítrico. Las muestras preservadas pueden ser almacenadas por un periodo no mayor a 6 meses a temperatura ambiente. Antes del análisis el pH debe ser ajustado a 5 con una solución de hidróxido de sodio 5N.

5. EQUIPOS Y MATERIALES

- Espectrofotómetro HACH DR 2800 con sus respectivos accesorios. Lámpara de Tungsteno, rango de longitud de onda de 340 a 900 nm.



Figura 8: HACH DR 2800

Fuente: Fotografía por E. Arias

- Balones aforados de 100, 250 y 500mL
- Vasos de precipitación de 10, 100 y 250mL
- Pipetas volumétricas

6. REACTIVOS

- BariVer 4 Barium Reagent Power Pillows® (reactivo HACH)



Figura 9: BariVer 4 Barium Reagent Power Pillows®

Fuente: Fotografía por E. Arias

- Cloruro de Bario di-hidratado de alta pureza.

6.1. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN PATRÓN DE BARIO

Para la solución patrón de bario se pesó 0,45 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se aforó a 250 mL con la ayuda de un balón aforado. Esta solución fue preparada a diario.

El cloruro de bario di-hidratado de alta pureza fue empleado como estándar debido a su solubilidad en agua (375 g/L) y su facilidad de manejo que va de acorde con los requerimientos para ser empleada en los análisis en campo.

6.2. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE CALIBRACIÓN

A partir de la solución estándar de bario, anteriormente preparada, se realizan soluciones con las concentraciones cercanas a los valores establecidos de límite permisible para bario en el RAOH 1215 y concentraciones que abarquen la totalidad de rango de medición del método.

Para esto, se toman diferentes volúmenes de la solución estándar y con la ayuda de un balón aforado se lleva a 100mL. Los volúmenes de solución estándar a tomar y las concentraciones de las soluciones que se realizan se encuentran detallados en la tabla 2.

Tabla 2: Volúmenes y concentraciones de soluciones estándar de bario

Volumen de aforo mL	Volumen tomado de SP (1,01g/L) mL	Concentración de SE mg/L Ba
500	1.0	2
500	1.5	3
500	2.0	4
500	2.5	5
250	2.5	10
250	6.2	25
250	12.4	50
250	18.5	75
250	24.7	100

SP: Solución patrón **SE:** Solución estándar

7. MÉTODO

Se realizó mediciones de blancos, solución patrón y soluciones de calibración para la determinación del intervalo de trabajo, precisión, exactitud y recuperación del método bajo las condiciones que los laboratorios de campo presentan. Posteriormente, se midió las muestras reales, se determinó el nivel de fortificación a emplearse y finalmente se analizó las muestras fortificadas.

7.1. MÉTODO HACH 8014 PARA LA DETERMINACIÓN DE BARIO

El reactivo contenido en las píldoras de BariVer 4 se combina con el bario, presente en la muestra, para formar un precipitado de sulfato de bario, el mismo, que es mantenido en

suspensión con la ayuda de un coloide protector. La cantidad de turbidez presente causada por una fina dispersión de partículas es directamente proporcional a la cantidad de bario presente. Los resultados del análisis fueron medidos a 450 nm y los resultados son emitidos en mg/L de bario, absorbancia y porcentaje de transmitancia. A continuación se describen los pasos generales a seguir para aplicar el método:

- Encender el equipo y verificar las condiciones de la lámpara mediante la opción de verificación automática.
- Colocar el programa para medición de bario en mg/L almacenado en el equipo.
- Llenar la celda HACH con la muestra y secar la celda
- Añadir el contenido del sobre de BariVer 4 y agitar durante 1 min. Si existe presencia de bario en la muestra se formará un precipitado de color blanco.
- Encender el cronómetro del equipo y dejar en reposo la muestra hasta que los 5 minutos programados terminen. Es importante no agitar la muestra para evitar daño en los coloides formados.
- Llenar la celda HACH hasta la marca con agua destilada que será el blanco
- Cuando los 5 minutos hayan transcurrido, limpiar la celda que contiene el blanco, colocarla en el equipo y encerrarlo.
- Limpiar la celda que contiene la muestra, colocarla en el equipo y realizar la medición
- Limpiar las celdas inmediatamente después de la medición, con la finalidad de prevenir que una película de sulfato de bario se forme en el interior de la celda.

7.1.1. INTERFERENCIAS

Las interferencias que pueden afectar a la medición se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3: Interferencias en la medición de Bario por HACH

Interferencia	Nivel de interferencia y tratamiento
Calcio	10.000 mg/L como CaCO_3
Magnesio	100.000 mg/L como CaCO_3
Sílice	500 mg/L
Cloruro de sodio	130.000 mg/L como NaCl
Estroncio	Interferencia a todo nivel, si está presente, la concentración total entre el bario y el estroncio puede ser expresada como PS (precipitado por el sulfato).

7.2. CONDICIONES DE ANÁLISIS

Debido a las operaciones de perforación los laboratorios de campo deben ser fáciles de transportar y deben adaptarse a las diferentes locaciones. Estos laboratorios no cuentan con equipos analíticos como balanza, condiciones ambientales estables, estabilidad del terreno (presencia de vibración).

A continuación se detallan las condiciones en las que se encuentran los laboratorios de campo y se realiza una breve comparación con las condiciones que presentan los laboratorios fijos:

Tabla 4: Comparación de condiciones de trabajo

Condición	Laboratorio Fijo	Laboratorio de campo
Temperatura y humedad ambiental	Posee sistema de ventilación que mantiene una temperatura promedio en las instalaciones. Temperatura anual promedio de la ciudad de Quito es de 10 a 26°C.	Presentan variaciones de temperatura bruscas e inesperadas, esto, debido al material de fabricación del "Camper" y la utilización de aires acondicionados en el mismo. Temperatura anual promedio de la región amazónica es de 24 a 32°C.
Estabilidad del suelo	Estabilidad total.	La plataforma presenta vibraciones producto de las operaciones de perforación, movimiento de maquinaria pesada.
Fuente de electricidad	Provista por Empresa Eléctrica	Provista por generadores a diesel
Calidad del agua	Agua potable	Agua proveniente de esteros, sin tratamiento previo

7.3. DETERMINACIÓN DE INTERVALO TRABAJO

El análisis de bario es un método espectrofotométrico que está basado en la interacción electromagnética con el analito para determinar su concentración, donde la luz absorbida es directamente proporcional a la concentración del analito.

El intervalo de trabajo del método HACH es de 2 a 100 mg/L de bario, sin embargo, los análisis realizados en campo, no son efectuados bajo todas las condiciones de trabajo óptimas, por este motivo se requirió determinar el intervalo de trabajo bajo las condiciones que se presentan en campo y así, garantizar los resultados emitidos en el mismo.

Para detectar el intervalo de trabajo se analizó soluciones estándares de 2, 3, 4, 5, 50, y 100 mg/L de bario; estas concentraciones fueron seleccionadas debido a los límites de detección del método y a los valores límites de bario establecidos en la legislación.

Para lo cual se preparó una solución patrón e bario de 1g/L de concentración y a partir de esta, soluciones estándares de las diferentes concentraciones anteriormente mencionadas.

7.4. DETERMINACIÓN DE PRECISIÓN, EXACTITUD Y RECUPERACIÓN

Con los resultados obtenidos de las mediciones de las soluciones estándar se calculó la desviación estándar (S), coeficiente de variación (CV) y límite de confianza del 95% (LC95%) que permiten la determinación de la precisión del método.

Para obtener la exactitud del método se calcula el porcentaje de error (%E) para el promedio y el error absoluto (%Ea).

En una muestra real se adiciona diferentes niveles de concentración, en este caso un nivel bajo y un nivel alto con la finalidad de calcular el porcentaje de recuperación (%R).

La obtención de estos valores, tuvo como finalidad verificar el buen funcionamiento del equipo y la implementación de una metodología que garantice que los resultados obtenidos sean fiables.

7.5. ANÁLISIS DE MUESTRAS REALES

Las muestras obtenidas de cada tratamiento son analizadas inmediatamente después de su recolección. De la alícuota se toma el volumen suficiente para realizar la determinación bajo la metodología HACH expuesta anteriormente. La verificación de la calibración del equipo debe ser realizada previa a cada medición.

7.6. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO: FORTIFICACIÓN DE MUESTRAS

Debido a que las condiciones de análisis en campo varían considerablemente con las condiciones que se tiene en un laboratorio fijo y adicionalmente, que los límites inferiores de detección del equipo y los límites permitidos por la legislación son muy cercanos, se observó la necesidad de optimizar el método para adecuarlo a las operaciones en campo.

El límite permisible establecido por la ley para el ión bario es de 5 mg/L, valor que se encuentra muy cercano al límite inferior de detección del método que va de 2mg/L a 100mg/L.

Por lo tanto el método que se propone es implementar dentro de la metodología de análisis fortificaciones en las muestras reales para minimizar el porcentaje de error e incrementar la precisión del método.

Las recuperaciones por fortificación en las muestras permiten, a más de detectar errores sistemáticos disminuirlos.

Se realizó una serie de fortificaciones con concentraciones adicionadas entre 10 y 40 mg/L ya que en este rango se obtiene un 95% de confianza de equipo. La finalidad de probar diferentes niveles de fortificación es determinar la concentración donde se obtiene resultados precisos minimizando la cantidad de reactivo empleado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Previa a la medición de muestras reales, se realizó un estudio estadístico para determinar las condiciones del método. Todos los resultados presentados se expresan en concentración de bario como Ba mg/L.

8. VERIFICACIÓN DEL MÉTODO

Para la verificación del método se realizaron mediciones diarias, tanto de blancos como de soluciones estándar, durante 5 días consecutivos

8.1. AJUSTE DEL EQUIPO

Para el ajuste diario del equipo se empleó una solución estándar de 10 mg/L preparada a partir de una solución patrón de 1 g/L de bario como se puede observar en la tabla 5. Esta concentración de solución estándar cubre el rango de medición requerido para las muestras reales que no deben exceder el límite permisible de 5 mg/L de Bario.

Con la finalidad de estudiar un rango más completo del método se realiza un ajuste adicional con una solución estándar de 50 mg/L, con esto, se cubre un rango superior al límite estipulado, los valores obtenidos se muestran en la tabla 6. Se realizan las mediciones en mg/L y absorbancia debido a que el método enuncia que el equipo presenta una sensibilidad de cambio en la concentración por cada variación de 0,01 de absorbancia mientras que para concentración es de 1 mg/L.

Tabla 5: Ajuste de espectrofotómetro HACH DR 2800 con 10 mg/L Ba

Día	Absorbancia
1	0,137
2	0,136
3	0,138
4	0,137
5	0,135

Tabla 6: Ajuste de espectrofotómetro HACH DR 2800 con 50 mg/L Ba

Día	Absorbancia
1	0,685
2	0,680
3	0,690
4	0,685
5	0,675

8.2. DETERMINACIÓN DE INTERVALO LINEAL

Se realizó la medición de soluciones estándar durante un periodo de 5 días consecutivos y fueron tabulados como se describe en la tabla 7. Las concentraciones de las soluciones fueron: 2, 3, 4, 5 y 10 mg/L cubriendo el rango donde se encuentra el límite permisible de 5 mg/L de bario para descarga de agua al medio ambiente.

Tabla 7: Medición diaria de soluciones estándar por turbidimetría (5 - 10 mg/L Ba)

Concentración solución estándar												
mg/L	0		2		3		4		5		10	
Día	Blanco		Medición de soluciones estándar								Ajuste del equipo	
	mg/L	abs	mg/L	abs	mg/L	abs	mg/L	abs	mg/L	abs	mg/L	abs
1	0	0,000	2	0,027	2	0,035	4	0,055	5	0,069	10	0,137
	0	0,000	3	0,029	3	0,041	3	0,051	6	0,070	10	0,137
	0	0,000	3	0,030	4	0,049	4	0,056	4	0,065	10	0,136
	0	0,000	2	0,028	2	0,041	3	0,050	5	0,069	11	0,140
Promedio	0	0,000	3	0,029	3	0,042	4	0,053	5	0,068	10	0,138
2	0	0,000	3	0,027	2	0,041	4	0,054	5	0,068	11	0,140
	0	0,000	2	0,030	3	0,040	5	0,055	6	0,068	9	0,129
	0	0,000	2	0,027	2	0,038	4	0,054	4	0,065	10	0,136
	0	0,000	3	0,031	3	0,040	4	0,054	5	0,068	10	0,137
Promedio	0	0,000	3	0,029	3	0,040	4	0,054	5	0,067	10	0,136
3	0	0,000	2	0,028	3	0,042	4	0,055	6	0,069	10	0,138
	0	0,000	3	0,028	3	0,041	5	0,062	5	0,063	10	0,137
	0	0,000	2	0,027	4	0,046	4	0,054	5	0,068	11	0,140
	0	0,000	2	0,028	3	0,041	3	0,049	4	0,068	10	0,138
Promedio	0	0,000	2	0,028	3	0,043	4	0,055	5	0,067	10	0,138
4	0	0,000	2	0,026	2	0,038	4	0,055	5	0,069	9	0,132
	0	0,000	3	0,032	3	0,042	4	0,055	5	0,068	10	0,137
	0	0,000	2	0,026	4	0,053	4	0,056	6	0,069	10	0,138
	0	0,000	2	0,027	3	0,041	3	0,050	6	0,071	10	0,138
Promedio	0	0,000	2	0,028	3	0,044	4	0,054	6	0,069	10	0,136
5	0	0,000	3	0,030	3	0,041	4	0,054	5	0,068	10	0,135
	0	0,000	2	0,027	4	0,046	5	0,060	6	0,068	11	0,140
	0	0,000	2	0,026	3	0,040	4	0,055	5	0,067	10	0,134
	0	0,000	4	0,038	2	0,042	5	0,053	5	0,067	10	0,134
Promedio	0	0,000	3	0,030	3	0,042	5	0,056	5	0,068	10	0,136

Con los datos obtenidos se realizaron las correspondientes curvas entre concentración leída y concentración real para determinar desviaciones relativas. En la figura 6 el coeficiente de correlación R^2 resultante es de 0,9876 lo que no asegura la linealidad entre las variables, demostrando que a concentraciones bajas se obtienen variaciones significativas.

Adicionalmente, se graficó la relación entre la absorbancia y la concentración para demostrar su linealidad teniendo como resultado 0,9993 de coeficiente de variación como se denota en la figura 7.

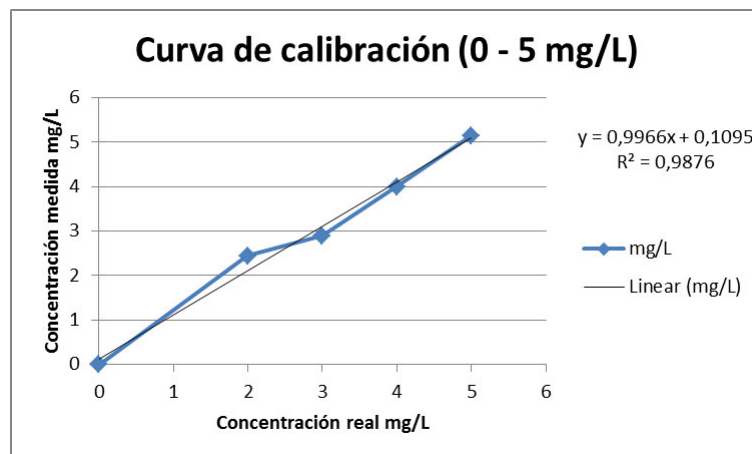


Figura 10: Curva de calibración de 0 - 5 mg/L

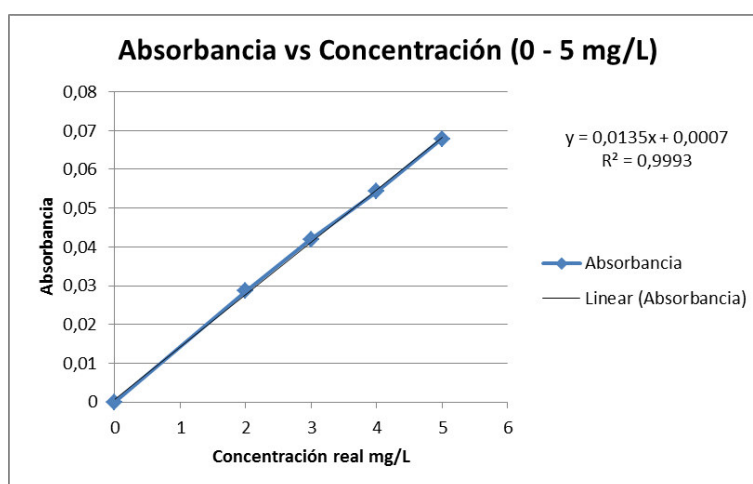


Figura 11: Absorbancia vs Concentración 0 - 5 mg/L

Debido a que se obtuvo valores de coeficiente de correlación bajos menores a 0,995 [17] en las curvas de calibración, se decidió realizar nuevamente análisis de soluciones estándares durante 5 días consecutivos pero con concentraciones mayores. Las concentraciones empleadas fueron 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L de Bario tomando como solución de ajuste para el equipo la solución de 50 mg/L de bario, los resultados se muestran a continuación en la tabla 8:

Tabla 8: Medición diaria de soluciones estándar por turbidimetría (10 - 50 mg/L Ba)

Concentración solución estándar												
mg/L	0		10		20		30		40		50	
Día	Blanco		Medición de soluciones estándar								Ajuste del equipo	
	mg/L	abs	mg/L	abs	mg/L	abs	mg/L	abs	mg/L	abs	mg/L	abs
1	0	0,000	10	0,139	20	0,274	30	0,412	40	0,548	50	0,685
	0	0,000	10	0,138	20	0,275	30	0,416	42	0,568	50	0,685
	0	0,000	11	0,140	20	0,275	33	0,452	40	0,547	50	0,685
	0	0,000	10	0,139	21	0,282	30	0,416	40	0,548	50	0,685
Promedio	0	0,000	10	0,139	20	0,277	31	0,424	41	0,553	50	0,685
2	0	0,000	10	0,136	20	0,272	30	0,408	40	0,544	50	0,680
	0	0,000	10	0,136	22	0,299	30	0,408	41	0,558	50	0,680
	0	0,000	10	0,136	20	0,272	30	0,408	41	0,558	50	0,680
	0	0,000	11	0,150	21	0,286	30	0,408	40	0,544	50	0,681
Promedio	0	0,000	10	0,139	21	0,282	30	0,408	41	0,551	50	0,680
3	0	0,000	10	0,138	20	0,276	30	0,414	40	0,552	50	0,690
	0	0,000	10	0,137	20	0,279	30	0,416	40	0,552	49	0,690
	0	0,000	10	0,137	20	0,276	30	0,414	40	0,553	50	0,690
	0	0,000	10	0,136	20	0,272	31	0,420	40	0,552	50	0,690
Promedio	0	0,000	10	0,137	20	0,276	30	0,416	40	0,552	50	0,690
4	0	0,000	10	0,137	21	0,280	30	0,413	40	0,547	50	0,685
	0	0,000	12	0,148	20	0,276	30	0,413	40	0,547	50	0,685
	0	0,000	10	0,136	20	0,275	30	0,413	41	0,551	50	0,685
	0	0,000	11	0,139	20	0,275	30	0,413	41	0,551	50	0,685
Promedio	0	0,000	11	0,140	20	0,277	30	0,413	41	0,549	50	0,685
5	0	0,000	10	0,135	20	0,270	30	0,405	40	0,540	50	0,675
	0	0,000	10	0,136	20	0,270	30	0,405	39	0,437	50	0,675
	0	0,000	11	0,141	20	0,271	32	0,412	40	0,541	50	0,675
	0	0,000	10	0,136	20	0,271	30	0,406	40	0,541	50	0,674
Promedio	0	0,000	10	0,137	20	0,271	31	0,407	40	0,515	50	0,675

De igual manera se graficó la concentración leída versus la concentración real y la absorbancia versus concentración teniendo coeficientes de correlación de 1 y 0,9999 respectivamente, lo que muestra que a concentraciones mayores se tiene una mejor linealidad en los resultados obtenidos como se aprecia en las figuras 8 y 9.

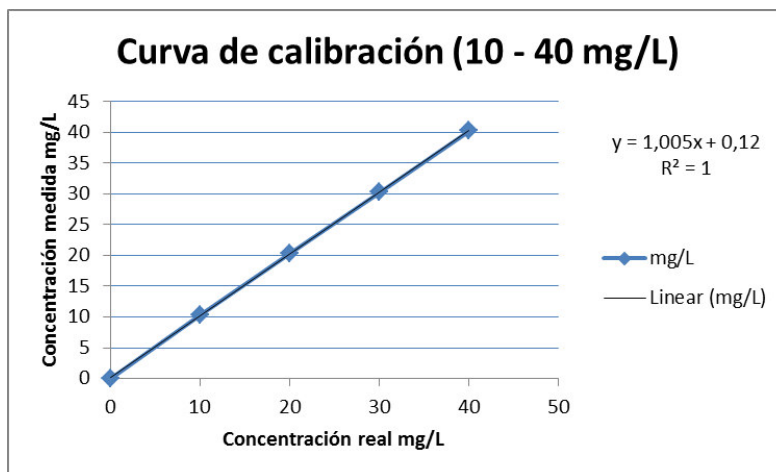


Figura 12: Curva de calibración de 10 - 40 mg/L

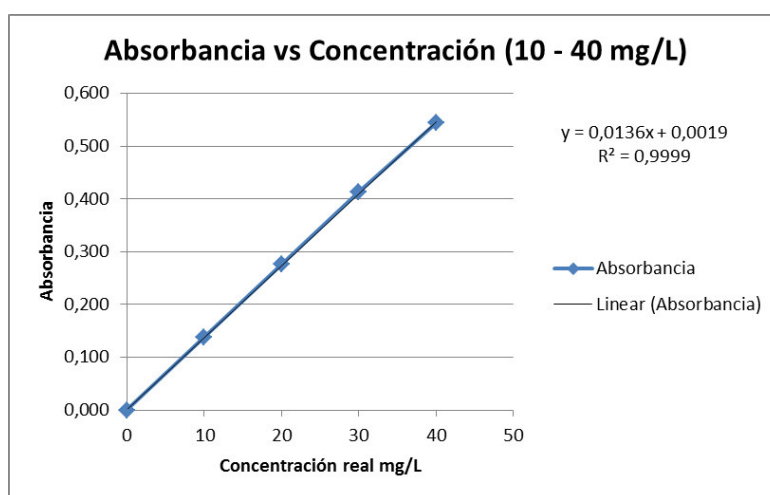


Figura 13: Absorbancia vs Concentración 10 - 40 mg/L

Con todos los datos obtenidos se calculó, desviación estándar relativa (RSD%) y varianza. Los resultados demuestran que en las mediciones realizadas en mg/L se tiene una desviación relativa alta mayor a 2,5% lo que indica que existe una dispersión entre las mediciones realizadas; sin embargo, las mediciones realizadas en absorbancia muestran valores de varianza constantes y una desviación estándar relativa menor al 2,5% demostrando una dispersión menor entre los datos.

8.3. DETERMINACIÓN DE PRECISIÓN, EXACTITUD Y RECUPERACIÓN

Para la determinación de precisión se calculó la desviación estándar (s), el coeficiente de variación (cv) y el límite de confianza al 95% (LC₉₅) empleando las ecuaciones 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.1)$$

Dónde: s = Desviación estándar
 n = número de datos
 \bar{x} = Promedio de mediciones
 x_i = Valor medido

$$\%CV = \frac{s \times 100}{x_i} \quad (3.2)$$

Dónde: CV = Coeficiente de variación
 s = Desviación estándar
 x_i = Valor medido

$$LC_{95} = \frac{s \times t_{n-1}}{n} \quad (3.3)$$

Dónde: s = Desviación estándar
 n = Número de muestras
 t = valor t student para un 95% de confianza con n – 1 grados de libertad.

$$\%Error = \frac{Vt-Vr}{Vr} \times 100 \quad (3.4)$$

Dónde: Vt = Valor teórico

Vr = Valor real

Los resultados obtenidos en las mediciones de soluciones estándares en los dos intervalos de concentraciones (0 - 5 mg/L y 10 - 40 mg/L) se encuentran en la tabla 9 y 10.

Tabla 9: Cálculos para precisión mediciones con concentración de 0 a 5 mg/L

Día		Blanco		2		3		4		5	
		mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs
1	Promedio	0	0,000	3	0,029	3	0,042	4	0,053	5	0,068
	Desviación estándar	0	0,000	0,577	0,001	0,957	0,006	0,577	0,003	0,816	0,002
	% Error	0	NA	25	NA	-8	NA	-13	NA	0	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	23,094	4,530	34,816	13,842	16,496	5,555	16,330	3,249
	LC95	0	0,000	0,340	0,001	0,563	0,003	0,340	0,002	0,480	0,001
2	Promedio	0	0,000	3	0,029	3	0,040	4	0,054	5	0,136
	Desviación estándar	0	0,000	0,577	0,002	0,577	0,001	0,500	0,001	0,816	0,002
	% Error	0	NA	25	NA	-17	NA	6	NA	0	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	23,094	7,171	23,094	3,166	11,765	0,922	16,330	1,107
	LC95	0	0,000	0,340	0,001	0,340	0,001	0,294	0,000	0,480	0,001
3	Promedio	0	0,000	2	0,028	3	0,043	4	0,055	5	0,067
	Desviación estándar	0	0,000	0,500	0,001	0,500	0,002	0,816	0,005	0,816	0,003
	% Error	0	NA	13	NA	8	NA	0	NA	0	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	22,222	1,802	15,385	5,601	20,412	9,735	16,330	4,042
	LC95	0	0,000	0,294	0,000	0,294	0,001	0,480	0,003	0,480	0,002
4	Promedio	0	0,000	2	0,028	3	0,044	4	0,054	6	0,069
	Desviación estándar	0	0,000	0,500	0,003	0,816	0,007	0,500	0,003	0,577	0,001
	% Error	0	NA	13	NA	0	NA	-6	NA	10	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	22,222	10,351	27,217	15,075	13,333	5,015	10,497	1,817
	LC95	0	0,000	0,294	0,002	0,480	0,004	0,294	0,002	0,340	0,001
5	Promedio	0	0,000	3	0,030	3	0,042	5	0,056	5	0,068
	Desviación estándar	0	0,000	0,957	0,005	0,816	0,003	0,577	0,003	0,500	0,001
	% Error	0	NA	38	NA	0	NA	13	NA	5	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	34,816	17,980	27,217	6,225	12,830	5,602	9,524	0,855
	LC95	0	0,000	0,563	0,003	0,480	0,002	0,340	0,002	0,294	0,000

Tabla 10: Cálculos para precisión mediciones con concentración de 10 a 40 mg/L

Día		Blanco		10		20		30		40	
		mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs
1	Promedio	0	0,000	10	0,139	20	0,277	31	0,424	41	0,553
	Desviación estándar	0	0,000	0,500	0,001	0,500	0,004	1,500	0,019	1,000	0,010
	% Error	0	NA	3	NA	1	NA	3	NA	1	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	4,878	0,587	2,469	1,337	4,878	4,425	2,469	1,841
	LC95	0	0,000	0,294	0,000	0,294	0,002	0,882	0,011	0,588	0,006
2	Promedio	0	0,000	10	0,139	21	0,282	30	0,408	41	0,551
	Desviación estándar	0	0,000	0,500	0,007	0,957	0,013	0,000	0,000	0,577	0,008
	% Error	0	NA	3	NA	4	NA	0	NA	1	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	4,878	4,878	4,614	4,614	0,000	0,000	1,426	1,426
	LC95	0	0,000	0,294	0,004	0,563	0,008	0,000	0,000	0,340	0,005
3	Promedio	0	0,000	10	0,137	20	0,276	30	0,416	40	0,552
	Desviación estándar	0	0,000	0,001	0,000	0,002	0,002	0,500	0,003	0,000	0,001
	% Error	0	NA	0	NA	0	NA	1	NA	0	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	0,008	0,000	0,008	0,592	1,653	0,680	0,000	0,091
	LC95	0	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,294	0,002	0,000	0,000
4	Promedio	0	0,000	11	0,140	20	0,277	30	0,413	41	0,549
	Desviación estándar	0	0,000	0,957	0,005	0,500	0,002	0,000	0,000	0,577	0,002
	% Error	0	NA	8	NA	1	NA	0	NA	1	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	8,906	3,912	2,469	0,861	0,000	0,000	1,426	0,421
	LC95	0	0,000	0,563	0,003	0,294	0,001	0,000	0,000	0,340	0,001
5	Promedio	0	0,000	10	0,137	20	0,271	31	0,407	40	0,515
	Desviación estándar	0	0,000	0,500	0,003	0,000	0,001	1,000	0,003	0,500	0,052
	% Error	0	NA	3	NA	0	NA	2	NA	-1	NA
	Coefficiente de variación	0	0,000	4,878	1,977	0,000	0,213	3,279	0,827	1,258	10,070
	LC95	0	0,000	0,294	0,002	0,000	0,000	0,588	0,002	0,294	0,030

Al determinar el coeficiente de variación CV se tiene que, para las mediciones realizadas en mg/L con las soluciones con concentraciones bajas entre 0 y 5 mg/L, es alto teniendo como máximo 34,82%, mientras que los resultados de las soluciones con concentraciones entre 10 y 40 mg/L el coeficiente de variación disminuye notablemente teniendo como máximo 8,9%. Los valores para el coeficiente de variación en las mediciones realizadas en los dos intervalos de concentraciones en absorbancia son bajos teniendo como máximo en soluciones de concentraciones altas de 4,42%.

De igual manera los valores obtenidos para el porcentaje de error %E disminuyen al analizar soluciones de concentraciones mayores teniendo un máximo de 8% mismo que no exceden el 10%. No se determinó el porcentaje de error para las mediciones realizadas en absorbancia debido a que no se tiene un valor teórico para los mismos.

En términos de límite de confianza se tiene que varía entre 0,23 y 0,56 para las soluciones de concentración baja y entre 0,23 y 0,88 para soluciones de concentraciones altas, esto para datos obtenidos en mg/L. En las mediciones realizadas en absorbancia se puede apreciar una disminución en los valores de límite de confianza que varían entre 0,001 y 0,030 para ambos rangos de concentraciones.

Con todo lo mencionado anteriormente, se puede afirmar que los valores obtenidos en absorbancia son más precisos, exactos y poseen menor variación que los datos en mg/L, adicionalmente, se determina que la precisión y exactitud son mayores en concentraciones altas por lo que es apropiado realizar fortificaciones de las muestras para alcanzar este rango de medición.

Para la determinación del porcentaje de recuperación se empleó una muestra real de agua tratada en pozo aleatoriamente y se realizó fortificaciones en dos niveles de concentración 5 y 30 mg/L. La concentración de la muestra real fue obtenida por el método HACH anteriormente descrito. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 11.

Tabla 11: Mediciones y cálculos para porcentaje de recuperación

Concentración de Ba muestra real (mg/L)	Concentración de Ba adicionada (mg/L)	Concentración medida 1 de Ba (mg/L)	Concentración medida 2 de Ba (mg/L)	Promedio	% de Recuperación
4	5	9	8	9	90,0
4	5	8	10	9	100,0
4	5	7	11	9	100,0
4	5	8	8	8	80,0
4	30	33	34	34	98,3
4	30	34	34	34	100,0
4	30	34	33	34	98,3
4	30	36	33	35	101,7

Se tiene como mínimo 80% de recuperación y un máximo de 101,7% lo que se encuentra dentro del rango de porcentaje de recuperación recomendado para las metodologías analíticas básicas que va de 80 a 120% [17].

9. MEDICIÓN DE MUESTRAS REALES

Para la determinación del ión bario en muestras reales, se emplearon un total de 21 muestras obtenidas de los tanques de agua tratada durante la perforación del pozo Shushufindi RW3 (11 muestras) en el campo Shushufindi y del pozo Cuyabeno 28D (10 muestras) en el campo Cuyabeno con la operadora EP PETROECUADOR y que fueron reinyectados a la estación Shushufindi sur y Cuyabeno de la operadora mencionada respectivamente.

9.1. MUESTRAS DEL POZO SSFD RW

Durante la perforación del pozo SSFD RW3 se realizó el tratamiento de 11 tanques verticales de agua, cada uno de ellos representa una muestra. Los análisis fueron realizados por cuatro veces consecutivas y posteriormente se determinó su promedio los resultados se tabulan en la tabla 12.

Tabla 12: Mediciones en muestras del pozo SSFD RW 3

Codigo	Calibración		Medición 1		Medición 2		Medición 3		Medición 4		Promedio	
	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs
M1-SSFDRW3	10	0,138	0	0,000	2	0,028	1	0,014	0	0,000	1	0,010
M2-SSFDRW3	10	0,139	0	0,000	0	0,000	1	0,014	1	0,014	1	0,007
M3-SSFDRW3	10	0,140	2	0,028	1	0,014	2	0,028	2	0,028	2	0,025
M4-SSFDRW3	10	0,139	1	0,014	3	0,042	2	0,028	3	0,042	2	0,031
M5-SSFDRW3	10	0,138	3	0,041	4	0,055	3	0,041	3	0,041	3	0,045
M6-SSFDRW3	10	0,139	4	0,056	4	0,056	3	0,042	4	0,056	4	0,052
M7-SSFDRW3	10	0,139	3	0,042	4	0,056	3	0,042	3	0,042	3	0,045
M8-SSFDRW3	10	0,135	4	0,054	3	0,041	3	0,041	4	0,054	4	0,047
M9-SSFDRW3	10	0,140	3	0,042	3	0,042	4	0,056	3	0,042	3	0,046
M10-SSFDRW3	10	0,138	4	0,055	2	0,028	4	0,055	4	0,055	4	0,048
M11-SSFDRW3	10	0,138	2	0,028	0	0,000	1	0,014	2	0,028	1	0,017

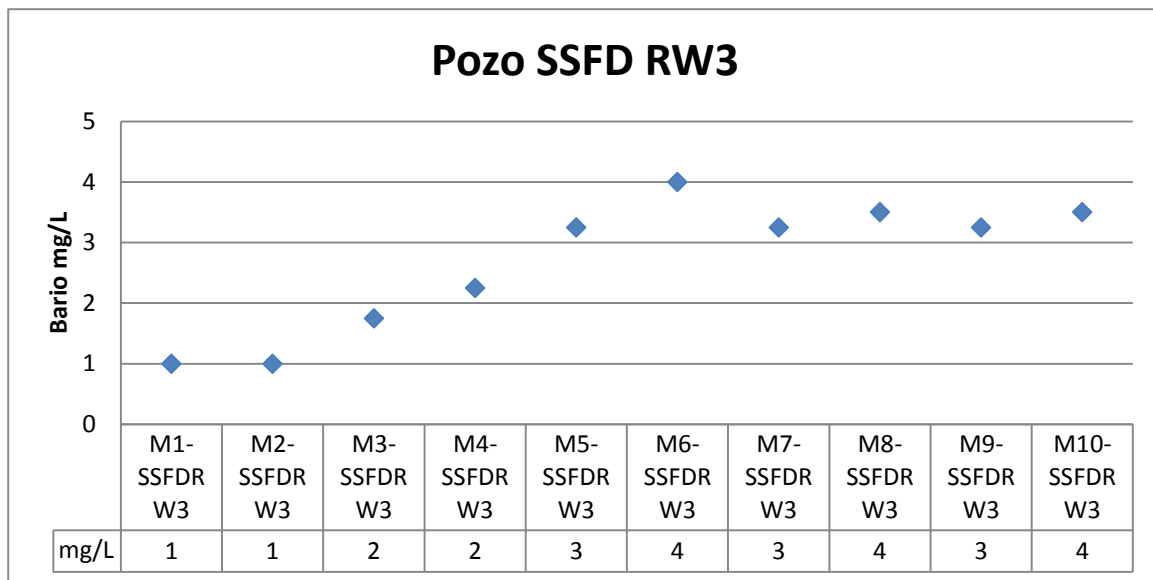


Figura 14: Resultados obtenidos cronológicamente del pozo SSFD RW3

Como se puede apreciar en la figura 14, el valor máximo de concentración de ión bario para agua tratada durante la perforación del pozo SSFD RW3 es de 4 mg/L.

9.2. MUESTRAS DEL POZO CUY 28D

En la perforación del pozo CUY 28D se trataron 10 tanques verticales de agua, cada uno de ellos representa una muestra. Los análisis fueron realizados en cuatro ocasiones y los resultados se exponen en la tabla 13.

Tabla 13: Mediciones en muestras del pozo CUY 28D

Codigo	Calibración		Medición 1		Medición 2		Medición 3		Medición 4		Promedio	
	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs	mg/L	Abs
M1-CUY28D	10	0,142	2	0,028	1	0,014	2	0,028	2	0,028	2	0,021
M2-CUY28D	10	0,140	3	0,042	2	0,028	3	0,042	2	0,028	3	0,035
M3-CUY28D	10	0,140	3	0,042	2	0,028	3	0,042	3	0,042	3	0,035
M4-CUY28D	10	0,138	4	0,055	4	0,055	4	0,055	4	0,055	4	0,055
M5-CUY28D	10	0,140	4	0,056	3	0,042	4	0,056	4	0,056	4	0,049
M6-CUY28D	10	0,141	2	0,028	1	0,014	2	0,028	1	0,014	2	0,021
M7-CUY28D	10	0,138	1	0,014	1	0,014	1	0,014	2	0,028	1	0,014
M8-CUY28D	10	0,139	1	0,014	0	0,000	1	0,014	2	0,028	1	0,007
M9-CUY28D	10	0,140	0	0,000	1	0,014	0	0,000	1	0,014	1	0,007
M10-CUY28D	10	0,140	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000

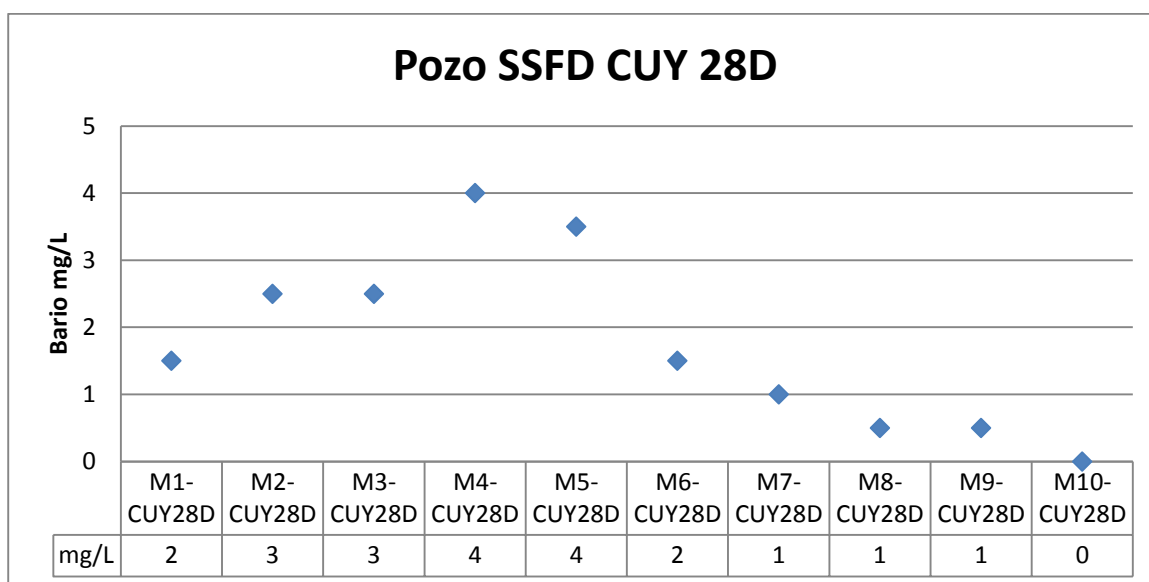


Figura 15: Resultados obtenidos cronológicamente del pozo CUY 28D

En la figura 15 se puede ver que el valor máximo de concentración de ión bario para agua tratada durante la perforación del pozo CUY 28D es de 4 mg/L al igual que en el caso anterior.

10. FORTIFICACIONES EN MUESTRAS REALES

Para la fortificación de muestras se probó diferentes niveles de concentración adicionada para determinar la concentración donde se obtiene un porcentaje de recuperación aceptable y se minimice la cantidad de reactivo empleado, para esto se utilizó la muestra M06-SSFDRW3D ya que presenta la concentración más alta obtenida en el análisis de muestras reales. No se realizó el análisis en concentraciones reales bajas ya que el objetivo de adicionar una concentración conocida de bario es alcanzar el rango donde el método tiene menor porcentaje de error, si se realizaría el análisis con muestras con concentraciones reales bajas la cantidad a adicionar de bario sería mayor.

Las concentraciones a adicionar son de 10, 20, 30 y 40 mg/L ya que con los análisis previamente realizados se determinó que en este rango se tiene un menor porcentaje de error y la exactitud y precisión son mayores.

Tabla 14: Concentración y volúmenes de solución estándar para fortificar en muestras reales

Concentración de Ba muestra real (mg/L)	Concentración de Ba adicionada (mg/L)	Concentración medida 1 de Ba (mg/L)	Concentración medida 2 de Ba (mg/L)	Promedio	% de Recuperación
4	10	12	12	12	80,0
4	20	23	22	23	92,5
4	30	34	33	34	98,3
4	40	46	46	46	105,0

Con los resultados del porcentaje de recuperación se puede determinar que adicionar una concentración de 30 mg/L de bario es óptimo al tener 98,3% de recuperación. No se ha seleccionado 10 mg/L ya que con 30 mg/L se alcanza el rango de medición donde los resultados tienen menor porcentaje de error.

Con la concentración de la solución de bario que se va a adicionar a las muestras, se realiza la fortificación y la medición de las muestras provenientes de ambos pozos.

Tabla 15: Medición de muestras reales pozo SSFD RW3 Fortificadas (mg/L)

Código	Concentración de solución estándar adicionada (mg/L)	Concentración medida 1 de Ba (mg/L)	Concentración medida 2 de Ba (mg/L)	Promedio	Concentración de la muestra (mg/L)	Concentración leída promedio sin fortificación (mg/L)	% DER entre las dos mediciones realizadas
M1-SSFDRW3	30	30	30	30	0	1	141,42
M2-SSFDRW3	30	29	31	30	0	0	0,00
M3-SSFDRW3	30	30	31	31	1	2	70,71
M4-SSFDRW3	30	31	33	32	2	2	0,00
M5-SSFDRW3	30	32	33	33	3	4	23,57
M6-SSFDRW3	30	34	33	34	4	4	9,43
M7-SSFDRW3	30	34	32	33	3	4	10,88
M8-SSFDRW3	30	31	33	32	2	4	38,57
M9-SSFDRW3	30	30	31	31	1	3	101,02
M10-SSFDRW3	30	32	30	31	1	3	70,71
M11-SSFDRW3	30	31	30	31	1	1	47,14

Tabla 16: Mediciones de muestras reales del pozo SSFD RW 3 fortificadas (Absorbancia)

Código	Absorbancia estándar adicionada	Absorbancia medida 1 de Bario	Absorbancia medida 2 Bario	Promedio	Absorbancia de la muestra	Absorbancia promedio sin fortificación Abs	% DER entre las dos mediciones realizadas
M1-SSFDRW3	0,459	0,459	0,459	0,459	0,000	0,015	141,421
M2-SSFDRW3	0,459	0,444	0,459	0,451	-0,008	0,000	-141,421
M3-SSFDRW3	0,459	0,459	0,475	0,467	0,008	0,021	66,641
M4-SSFDRW3	0,459	0,475	0,522	0,498	0,039	0,029	20,662
M5-SSFDRW3	0,459	0,490	0,539	0,514	0,055	0,050	6,599
M6-SSFDRW3	0,459	0,521	0,573	0,547	0,087	0,061	24,785
M7-SSFDRW3	0,459	0,521	0,555	0,538	0,079	0,049	32,433
M8-SSFDRW3	0,459	0,475	0,522	0,498	0,039	0,049	15,660
M9-SSFDRW3	0,459	0,459	0,475	0,467	0,008	0,044	99,285
M10-SSFDRW3	0,459	0,490	0,490	0,490	0,031	0,043	24,254
M11-SSFDRW3	0,459	0,475	0,475	0,475	0,015	0,015	3,848

Tabla 17: Medición de muestras reales pozo CUY 28D Fortificadas (mg/L)

Código	Concentración de solución estándar adicionada (mg/L)	Concentración medida 1 de Ba (mg/L)	Concentración medida 2 de Ba (mg/L)	Promedio	Concentración de la muestra (mg/L)	Concentración leída promedio sin fortificación (mg/L)	% DER entre las dos mediciones realizadas
M1-SSFDRW3	30	30	30	30	0	1	141,42
M2-SSFDRW3	30	29	31	30	0	0	0,00
M3-SSFDRW3	30	30	31	31	1	2	70,71
M4-SSFDRW3	30	31	33	32	2	2	0,00
M5-SSFDRW3	30	32	33	33	3	4	23,57
M6-SSFDRW3	30	34	33	34	4	4	9,43
M7-SSFDRW3	30	34	32	33	3	4	10,88
M8-SSFDRW3	30	31	33	32	2	4	38,57
M9-SSFDRW3	30	30	31	31	1	3	101,02
M10-SSFDRW3	30	32	30	31	1	3	70,71
M11-SSFDRW3	30	31	30	31	1	1	47,14

Tabla 18: Mediciones de muestras reales del pozo CUY 28D fortificadas (Absorbancia)

Código	Absorbancia estándar adicionada	Absorbancia medida 1 de Bario	Absorbancia medida 2 de Bario	Promedio	Absorbancia de la muestra	Absorbancia promedio sin fortificación Abs	% DER entre las dos mediciones realizadas
M1-CUY28D	0,464	0,464	0,464	0,464	0,000	0,021	141,42
M2-CUY28D	0,464	0,495	0,512	0,504	0,039	0,035	7,74
M3-CUY28	0,464	0,464	0,511	0,488	0,023	0,038	33,32
M4-CUY28D	0,464	0,542	0,560	0,551	0,086	0,055	31,77
M5-CUY28D	0,464	0,526	0,544	0,535	0,071	0,053	19,80
M6-CUY28D	0,464	0,464	0,480	0,472	0,008	0,021	64,00
M7-CUY28D	0,464	0,464	0,480	0,472	0,008	0,014	42,75
M8-CUY28D	0,464	0,464	0,464	0,464	0,000	0,007	141,42
M9-CUY28D	0,464	0,480	0,464	0,472	0,007	0,007	3,19
M10-CUY28D	0,464	0,464	0,464	0,464	0,000	0,000	0,00

Adicionalmente, se enviaron las muestras reales de cada pozo a un laboratorio externo para determinar la concentración de bario por absorción atómica y así comparar los resultados obtenidos con el método de fortificación propuesto. Los resultados se muestran en la tabla 19 y 20 respectivamente.

Tabla 19: Comparación de resultados obtenidos con Absorción Atómica pozo SSFD RW3

Código	Muestra real sin fortificación	Muestra real con fortificación	Medición con AA	% CV Muestra sin fortificación	% CV Muestra con fortificación
	mg/L	mg/L	mg/L		
M1-SSFDRW3	1	0	0,25	53,03	-
M2-SSFDRW3	0	0	0,2	-	-
M3-SSFDRW3	1,5	1	0,85	30,64	10,61
M4-SSFDRW3	2	2	1,85	5,30	5,30
M5-SSFDRW3	3,5	3	2,7	16,16	7,07
M6-SSFDRW3	4	4	3,85	2,65	2,65
M7-SSFDRW3	3,5	3	2,85	13,13	3,54
M8-SSFDRW3	3,5	2	2,1	28,28	3,54
M9-SSFDRW3	3	1	0,9	49,50	7,07
M10-SSFDRW3	3	1	1,2	42,43	14,14
M11-SSFDRW3	1	1	0,8	14,14	14,14

Tabla 20: Comparación de resultados obtenidos con Absorción Atómica pozo CUY 28D

Código	Muestra real sin fortificación	Muestra real con fortificación	Medición con AA	% CV Muestra sin fortificación	% CV Muestra con fortificación
	mg/L	mg/L	mg/L		
M1-CUY28D	2	0	0,1	68,94	-
M2-CUY28D	3	2	2,2	18,86	7,07
M3-CUY28D	3	2	1,8	28,28	7,07
M4-CUY28D	4	3	2,8	21,21	4,71
M5-CUY28D	4	3	3,1	15,91	2,36
M6-CUY28D	2	1	0,7	47,73	24,75
M7-CUY28D	1	1	0,8	17,68	17,68
M8-CUY28D	1	0	0,4	42,43	-
M9-CUY28D	1	0	0,2	60,10	-
M10-CUY28D	0	0	0,1	-	-

Como se puede apreciar, el porcentaje de coeficiente de variación disminuye notablemente al comparar los resultados obtenidos con el método de fortificación de muestras, por lo tanto el método propuesto permitió alcanzar el rango de medición donde se determinó que el porcentaje de error disminuye, la precisión y exactitud aumentan y el coeficiente de variación es bajo. Los resultados muestran que existe una variación entre los resultados de los análisis con y sin fortificación por lo que la implementación en la metodología de campo de la fortificación de muestras reales con 30 mg/L es válida.

Adicionalmente, se puede apreciar con los resultados obtenidos y basándonos en la cronología de los mismos durante la perforación de cada uno de los pozos, que una de las fuentes de bario para el agua tratada es justamente el fluido de perforación ya que durante el intervalo de tiempo donde se incrementó el uso de barita en el fluido, los resultados de concentración de bario también se incrementaron.

CONCLUSIONES

- En las mediciones realizadas a soluciones estándares de concentraciones bajas se observó que no hay linealidad en las variables al graficar las curvas de calibración ya que se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,9876 para el caso de las mediciones realizadas en mg/L. Al graficar la absorbancia versus la concentración se obtiene un coeficiente de correlación de 0,9993 con lo que se concluye que las mediciones realizadas en absorbancia son lineales.
- Al realizar las curvas de calibración con concentraciones altas se obtuvo un coeficiente de correlación de 1 lo que confirma la linealidad de los datos, de igual manera la gráfica de absorbancia versus concentración muestra un coeficiente de correlación de 0,9999.
- Acotando lo anterior, se puede concluir que las curvas de calibración en base a absorbancia vs concentración presentan mejores valores de coeficientes de correlación en comparación con las curvas de calibración a partir de la concentración medida vs. concentración real.
- Se puede observar una clara diferencia en cuanto a los valores de desviación estándar obtenidos a partir de las mediciones de bario en términos de mg/L y de absorbancia. Para el caso de las mediciones realizadas en mg/L, se puede observar una desviación relativa alta mayor a 2,5% lo que indica que existe una dispersión entre las mediciones realizadas; sin embargo, las mediciones realizadas en

absorbancia muestran una desviación estándar relativa menor al 2,5% demostrando una dispersión menor entre los datos.

- El estudio de coeficiente de variación aplicado a la precisión en las mediciones de Concentración medida vs. Concentración real, evidencia alta dispersión con un máximo 34,82% a concentraciones de (0-9 mg/L); sin embargo, a concentraciones superiores a 10 mg/L se obtuvo un CV de 8,9%.
- El estudio de coeficiente de variación aplicado a la precisión en las mediciones de Concentración vs. Absorbancia, evidencia alta dispersión con un máximo 13,84% a concentraciones de (0-9 mg/L); sin embargo, a concentraciones superiores a 10 mg/L se obtuvo un CV de 3,91%.
- Se obtuvo porcentajes de recuperación en la fortificación de muestras en un rango de 80 % – 101,7 %, resultados que analíticamente aseguran un óptimo desempeño de la optimización del método aplicado para rangos de trabajo de (0 – 40 mg/L).
- El análisis estadístico de la optimización del método de cuantificación de Bario en agua proveniente de las operaciones de perforación de pozos petroleros establece parámetros analíticos que aseguran la eficiencia de la metodología de análisis aplicada, obteniendo porcentajes de error de hasta un 8%.
- Se define un valor de fortificación de 30 mg/L de Ba para la cuantificación de las muestras de SSFD RW 3 y CUY 28D, dado que se obtiene 98,3 en porcentaje de

recuperación; los resultados obtenidos no superan el límite permisible de Bario de 5 mg/L establecido en el RAOHE 1215.

- Al comparar el coeficiente de variación entre las concentraciones en mg/L de la muestra sin y con fortificación y los resultados obtenidos por absorción atómica se demuestra que el método de fortificación de muestras con 30 mg/L de Bario es válido al disminuir el % CV de un máximo de 60,1% a un máximo de 24,75%
- Se obtuvieron concentraciones máximas de 4 mg/L durante la perforación de los pozos SSFD RW3 y CUY 28D debido a la variación inherente en la composición del fluido de perforación.

RECOMENDACIONES

- Debido a que las condiciones del laboratorio varían constantemente, se recomienda realizar calibraciones del equipo periódicas con entidades calificadas para garantizar el estado óptimo del equipo.
- Durante las operaciones de perforación se puede tener vibraciones de la plataforma lo que puede afectar los resultados obtenidos con el equipo, por lo que se recomienda, en la medida de lo posible, realizar las mediciones con el equipo HACH mientras no se presente vibraciones.
- Previo a la utilización del equipo es recomendable verificar la carga de la batería del mismo.
- El laboratorio al estar en campo puede estar expuesto a polvo y suciedad que pueden afectar al equipo, por lo que es necesario extremar los cuidados del mismo y garantizar en todo momento la limpieza de todo el material empleado para el análisis.
- Con los resultados obtenidos en el presente estudio se recomienda realizar las fortificaciones de todas las muestras a analizarse con 30 mg/L de Bario para de esta manera alcanzar el rango óptimo de medición del equipo.
- Debido a que las curvas de calibración de absorbancia vs concentración presentan una mejor linealidad, se recomienda realizar las mediciones tanto en concentración

como en absorbancia para en base a los dos resultados emitir un resultado más fiable.


BIBLIOGRAFÍA

1. NA. (NA). Barium. 05 de agosto de 2012, de Lenntech, <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ba.htm>
2. Robert Bryce. (1991). Congress urged to label oil-waste toxic. *The Christian Science Monitor*, Fascículo 1, NA.
3. Guaranda, W. (2008). *Apuntes sobre la explotación petrolera en el Ecuador*. Paper, NA, INREDH, Ecuador.
4. Ministerio de Medio Ambiente, (2001). *Reglamento sustitutivo al reglamento ambiental para las operaciones hidrocarburíferas en el Ecuador decreto 12 15*. Ecuador.
5. HACH, (NA). *Method Precision Data: Expected Precision for DR 2800 Methods*. NA
6. Emsley, J. (2011). *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, 1ª Edición, Oxford University Press, Estados Unidos.
7. Mendez A., (2010). El Bario. 13 de mayo de 2010, de La guía química, <http://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/el-bario>,
8. NA. (2014). BARIO. 20 de enero de 2011, de QUIMICA WEB, www.quimicaweb.net/tablapperiodica/paginas/bario.htm
9. Wright, J. (2003). *Environmental Chemistry*. Primera Edición, Routledge, New York NY.
10. Agency for toxic substances and disease registry, (2007), ToxFAQs: Barium. 10 de enero de 2011, http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts24.html.
11. M-I SWACO, (2006), *Drilling fluids engineering manual*, 2ª Edición, Marck of M-I, Houston.

12. M-I SWACO, (2006), *Fluid Technology Reference*, Marck of M-I, Houston.
13. Hernández, L. y González, C., (2002). *Introducción al análisis instrumental*, 1ª Edición, Editorial Ariel, Barcelona.
14. Pickering, W., (1980). *Química Analítica moderna*. 1ª edición, Reverte, Barcelona.
15. Patnaik P., (2004). *Dean's Analytical chemistry handbook*. 2ª Edición, Mc Graw Hill, New York NY.
16. Olsen, E., (1990). *Métodos ópticos de análisis*, NA, Editorial Reverté S.A., Barcelona.
17. Ruiz, S., Alonso, M. y Quintanilla, D., (2010), *Análisis Instrumental*. 1ª Edición, Editorial Netbiblo, Madrid.
18. Harvey, D., (2002), *Química analítica moderna*, Primera edición, Mc Graw Hill, Madrid.

ANEXO 1

Procedimiento para análisis de Bario en campo. CETAGUA S.A.

	PROCEDIMIENTO PARA ANÁLISIS DE BARIO EN CAMPO		Revisión 00
			Página 2 de 3 Fecha 20/11/2011

1. OBJETIVOS

- 1.1. Establecer la metodología de análisis en campo para el ión bario en muestras de agua previa a su descarga.
- 1.2. Implementar la optimización del método para asegurar la emisión de datos confiables.

2. ALCANCE:

Este procedimiento es aplicable para los análisis realizados en campo en muestras de agua tratada.

3. DEFINICIONES

- 3.1 **MUESTRA:** Material del que se toman porciones para la preparación de un sistema susceptible de mediciones que determinen la cantidad de un constituyente deseado, para esto es sometida a diversos análisis con el propósito de encontrar su identidad por métodos cualitativos y cuantitativos.
- 3.2 **MUESTREO:** Procedimiento mediante el cual se toma una muestra representativa de una matriz con la finalidad de determinar sus componentes en su totalidad.
- 3.3 **ANALITO:** Es el componente, elemento o ión de interés de una muestra. Especie química cuya presencia o concentración se desea conocer y puede ser identificado y cuantificado por medio de procesos de medición química.
- 3.4 **FORTIFICACIÓN:** Incremento de la concentración de una muestra real adicionando un volumen determinado de una solución de concentración establecida del analito a analizar.

4. REFERENCIAS

- 4.1 Tesis “Determinación de bario en agua tratada en pozos de petróleo por espectroscopía visible – turbidimetría”, Estefanía Arias, PUCE.
- 4.2 EPA “Environmental protection agency”
- 4.3 Método 8014 del manual HACH, DOC316.53.01007

5. RESPONSABILIDADES

Es responsabilidad del Ingeniero en tratamiento de agua realizar los análisis respectivos a las muestras obtenidas del agua tratada previa a su descarga.

6. PROCEDIMENTOS

- 6.1 **Condiciones de análisis:** A pesar de que las condiciones de campo son difíciles de controlar, es necesario tomar en cuenta los siguientes puntos para los análisis con el espectrofotómetro:

- Realizar calibración previa del equipo antes de realizar las mediciones, el procedimiento de calibración está expuesto dentro de la metodología HACH 8014.
- Limpiar cuidadosamente las celdas antes de emplearlas
- Evitar el exceso de luz y vibración al momento de realizar los análisis
- Controlar cuidadosamente el tiempo de reacción impuesto por el método.

6.2 Muestreo: Tomar una muestra representativa del volumen de agua a evacuarse. Debido a que los análisis se realizarán inmediatamente, no hace falta una preservación de la muestra.

6.3 Preparación de solución estándar de 1 g/L de Ba²⁺: Para la preparación de la solución estándar del ión bario se debe utilizar Cloruro de Bario (sólido) de grado analítico para con esto asegurar su pureza, los pasos a seguir para la preparación de la solución son:

- Pesar 0,45g de BaCl₂ tratando de ser lo más exactos posibles.
- Disolver en un balón aforado de 250ml el BaCl₂
- Aforar con agua destilada.

La concentración final de esta solución será de 1,01 g/L de Ba²⁺

6.4 Preparación de muestra: La muestra a analizarse debe cumplir con las siguientes características para ser sujeto de análisis:

- No tener presencia de sólidos en suspensión ya que podrían actuar como interferencia.
- La muestra debe ser incolora y transparente para evitar falsos resultados.

Una vez que se tiene la muestra con las características mencionadas se procede a realizar una fortificación de las mismas con la ayuda de una solución de bario de 1g/L para esto se toman 7,4ml de solución estándar de bario anteriormente preparada y se afora con muestra a 250ml; con esto, se tiene una fortificación de 30mg/L de Bario.

6.5 Análisis de la muestra: Los análisis de la muestra ya fortificada se los realiza bajo la metodología impuesta por el manual Hach en su método 8014 para medición de bario.

6.6 Presentación de resultados: Los resultados deben ser presentados restando la concentración de bario que se empleó para la fortificación; es decir, si se tiene un resultado en el espectrofotómetro de 35mg/L el resultado será:

$$35\text{mg/L (muestra + fortificación)} - 30\text{mg/L (fortificación)} = 5 \text{ mg/L (muestra)}$$

ANEXO 2

Método HACH 80 14 para determinación de Bario

Turbidimetric Method¹

Method 8014

(2 to 100 mg/L)

Powder Pillows

Scope and Application: For water, wastewater, oil-field water, and seawater¹ Adapted from Snell and Snell, *Colorimetric Methods of Analysis, Vol. II*, 769 (1959).**Test preparation****How to use instrument-specific information**

The *Instrument-specific information* table displays requirements that may vary between instruments. To use this table, select an instrument then read across to find the corresponding information required to perform this test.

Table 1 Instrument-specific information

Instrument	Sample cell	Cell orientation	Adapter
DR 5000	2495402	Fill line faces user	A23618
DR 2800	2495402	Fill line faces right	—
DR 2700	2495402	Fill line faces right	—
DR/2500	2401906	—	—
DR/2400	2401906	—	—

Before starting the test:

Perform a standard curve adjustment or a new calibration for each new lot of reagent. See *Standard solutions* and *Calibration standard preparation*.

For more accurate results, determine a reagent blank value for each new lot of reagent. Follow the procedure using deionized water in place of the sample. Subtract the reagent blank value from the final results or perform a reagent blank adjust.

Filter highly colored or turbid water samples using a funnel¹ and filter paper¹. Large amounts of color or turbidity will interfere and cause high readings.

If samples cannot be analyzed immediately, refer to *Sample collection, preservation and storage*. Adjust the pH of preserved samples before analysis.

The Pour-Thru and Sipper Cell modules cannot be used with this procedure.

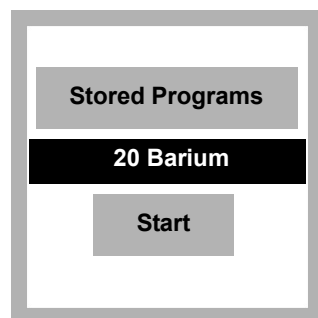
¹ See *Optional reagents and apparatus*.

Collect the following items:

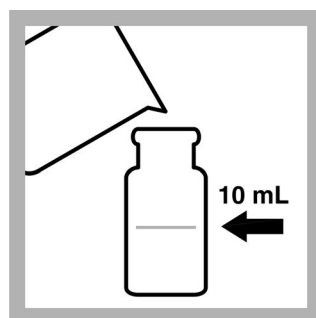
Description	Quantity
BariVer® 4 Barium Reagent Powder Pillows	1
Sample cells (see <i>Instrument-specific information</i>)	2

See *Consumables and replacement items* for reorder information.

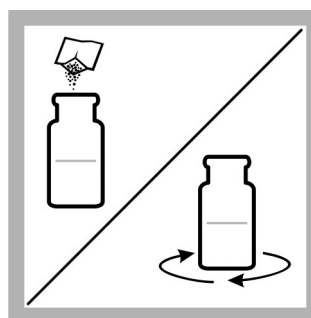
Turbidimetric method with powder pillows



1. Select the test.
Insert an adapter if required (see *Instrument-specific information*).
Refer to the user manual for orientation.



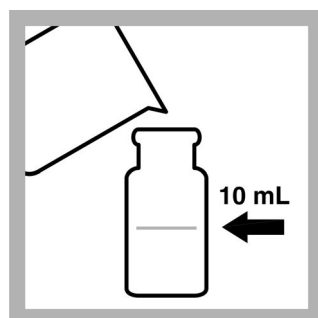
2. Fill a square sample cell with 10 mL of sample.



3. **Prepared Sample:**
Add the contents of one BariVer® 4 Barium Reagent Powder Pillow to the cell. Swirl to mix.
If barium is present, a white turbidity will develop.
If the reagent does not dissolve readily in the sample, mix the sample and reagent in a 25-mL graduated mixing cylinder before pouring into the sample cell.



4. Start the instrument timer.
A five-minute reaction period will begin.
Do not disturb the sample during the reaction period.



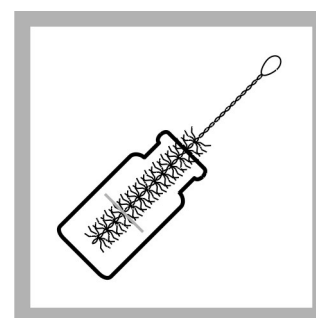
5. **Blank Preparation:**
Fill another square sample cell with 10 mL of sample.



6. When the timer expires, wipe the blank and insert the blank into the cell holder.
ZERO the instrument. The display will show:
0.0 mg/L Ba²⁺



7. Wipe and the prepared sample and insert the prepared sample into the cell holder.
READ the results in mg/L Ba²⁺.



8. Clean the sample cell immediately after each test. Use soap, water and a brush to prevent a film of barium sulfate from forming inside the cell.

Interferences

Table 2 Interfering substances

Interfering substance	Interference levels and treatments
Calcium	10,000 mg/L as CaCO ₃
Magnesium	100,000 mg/L as CaCO ₃

Table 2 Interfering substances (continued)

Interfering substance	Interference levels and treatments
Silica	500 mg/L
Sodium Chloride	130,000 mg/L as NaCl
Strontium	Interferes at any level. If present, the total concentration between barium and strontium may be expressed as a PS (Precipitated by Sulfate). While this does not distinguish between barium and strontium, it gives an accurate indication of scaling tendency.
Highly buffered samples or extreme sample pH	May exceed the buffering capacity of the reagents and require sample pretreatment.

Sample collection, preservation and storage

Collect samples in an acid cleaned glass or plastic container. Adjust the pH to 2 or less with nitric acid* (about 2 mL per liter). Preserved samples can be stored up to six months at room temperature. Before analysis, adjust the pH to 5 with 5.0 N sodium hydroxide*. Correct the test result for volume additions.

Standard solutions

Prepare a 90.0-mg/L barium standard solution as follows:

1. Pipet 9.00 mL of Barium Standard Solution, 1000-mg/L, into a 100-mL volumetric flask.
2. Dilute to the mark with deionized water.
3. Prepare this solution daily. Follow the *Turbidimetric method with powder pillows* procedure.
4. To adjust the calibration curve using the reading obtained with the standard solution, navigate to Standard Adjust in the software.

Instrument	Navigate to:
DR 5000	OPTIONS>MORE>STANDARD ADJUST
DR 2800	OPTIONS>MORE>STANDARD ADJUST
DR 2700	OPTIONS>MORE>STANDARD ADJUST
DR/2500	OPTIONS>STANDARD ADJUST
DR/2400	OPTIONS>STANDARD ADJUST

5. Turn on the Standard Adjust feature and accept the displayed concentration. If an alternate concentration is used, enter the concentration and adjust the curve to that value.

Accuracy check

Required for accuracy check:

- Barium Standard Solution, 1000-mg/L Ba
- Pipet, TenSette®, 0.1–1.0 mL

Standard additions method (sample spike)

1. After reading test results, leave the sample cell, or AccuVac Ampul (unspiked sample) in the instrument. Verify the chemical form.

* See *Optional reagents and apparatus*.

2. Select standard additions from the instrument menu:

Instrument	Navigate to:
DR 5000	OPTIONS>MORE>STANDARD ADDITIONS
DR 2800	OPTIONS>MORE>STANDARD ADDITIONS
DR 2700	OPTIONS>MORE>STANDARD ADDITIONS
DR/2500	OPTIONS>STANDARD ADDITIONS
DR/2400	OPTIONS>STANDARD ADDITIONS

3. Default values for standard concentration, sample volume, and spike volumes can be accepted or edited. After values are accepted, the unspiked sample reading will appear in the top row. See the user manual for more information.
4. Open a Barium Standard Solution, 1000-mg/L Ba.
5. Prepare a 0.1 mL sample spike by adding 0.1 mL of standard to the unspiked sample. Touch the timer icon. After the timer expires, read the result. Press **READ** to accept the reading.
6. Prepare a 0.2 mL sample spike by adding 0.1 mL of standard to the 0.1 mL sample spike. Touch the timer icon. After the timer expires, read the result. Press **READ** to accept the reading.
7. Prepare a 0.3 mL sample spike by adding 0.1 mL of standard to the 0.2 mL sample spike. Touch the timer icon. After the timer expires, read the result. Press **READ** to accept the reading.
8. Each addition should reflect approximately 100% recovery.
9. After completing the sequence, press GRAPH to view the best-fit line through the standard additions data points, accounting for the matrix interferences. Press IDEAL LINE to view the relationship between the sample spikes and the "Ideal Line" of 100% recovery.

Calibration standard preparation

Prepare calibration standard containing 10, 20, 30, 50, 80, 90, and 100 mg/L Ba as follows:

1. Into seven different 100-mL Class A volumetric flasks, pipet 1, 2, 3, 5, 8, 9, and 10 mL of the 1000-mg/L Barium Standard Solution using Class A glassware.
2. Dilute to the mark with deionized water. Mix thoroughly.
3. Using the turbidimetric method and the calibration procedure described in the user manual, generate a calibration curve from the standards prepared above.

Method performance

Program	Instrument	Standard	Precision 95% Confidence Limits of Distribution	Sensitivity Concentration change per 0.010 Abs change
20	DR 5000	30 mg/L Ba	25–35 mg/L Ba	1 mg/L Ba
	DR 2800	30 mg/L Ba	25–35 mg/L Ba	1 mg/L Ba
	DR 2700	30 mg/L Ba	25–35 mg/L Ba	1 mg/L Ba
	DR/2500	30 mg/L Ba	25–35 mg/L Ba	1 mg/L Ba
	DR/2400	30 mg/L Ba	25–35 mg/L Ba	1 mg/L Ba

Summary of method

The BariVer® 4 Barium Reagent Powder combines with barium to form a barium sulfate precipitate, which is held in suspension by a protective colloid. The amount of turbidity present caused by the fine white dispersion of particles is directly proportional to the amount of barium present. Test results are measured at 450 nm.

Consumables and replacement items

Required reagents

Description	Quantity/Test	Unit	Catalog number
BariVer® 4 Barium Reagent Powder Pillows	1	100/pkg	1206499

Required apparatus

Description	Quantity/Test	Unit	Catalog number
Beaker, 50-mL	1	each	50041H

Recommended standards

Description	Unit	Catalog number
Barium Standard Solution, 1000-mg/L Ba	100 mL	1461142
Water, deionized	4 L	27256

Optional reagents and apparatus

Description	Unit	Catalog number
Filter Paper for Funnel, 12, 0.5 cm	100/pkg	189457
Funnel, 65 mm	each	108367
Liqui-Nox Phosphate-free Detergent	946 mL	2088153
Nitric Acid 1:1, 500 mL	—	254049
pH Paper, 0–14 pH range	100/pkg	2601300
Pipet, TenSette, 0.01–1.0 mL	each	1970001
Pipet Tips for TenSette Pipet 1970001	50/pkg	2185696
Pipet Tips for TenSette Pipet 1970001	1000/pkg	2185628
Sodium Hydroxide, 5.0 N, 100 mL	—	245032
Test Tube Brush	each	69000
Volumetric Flask, Class A, 100-mL	each	1457442



FOR TECHNICAL ASSISTANCE, PRICE INFORMATION AND ORDERING:

In the U.S.A. – Call toll-free 800-227-4224

Outside the U.S.A. – Contact the HACH office or distributor serving you.

On the Worldwide Web – www.hach.com; E-mail – techhelp@hach.com

HACH COMPANY

WORLD HEADQUARTERS

Telephone: (970) 669-3050

FAX: (970) 669-2932